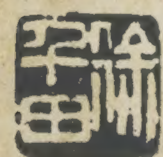
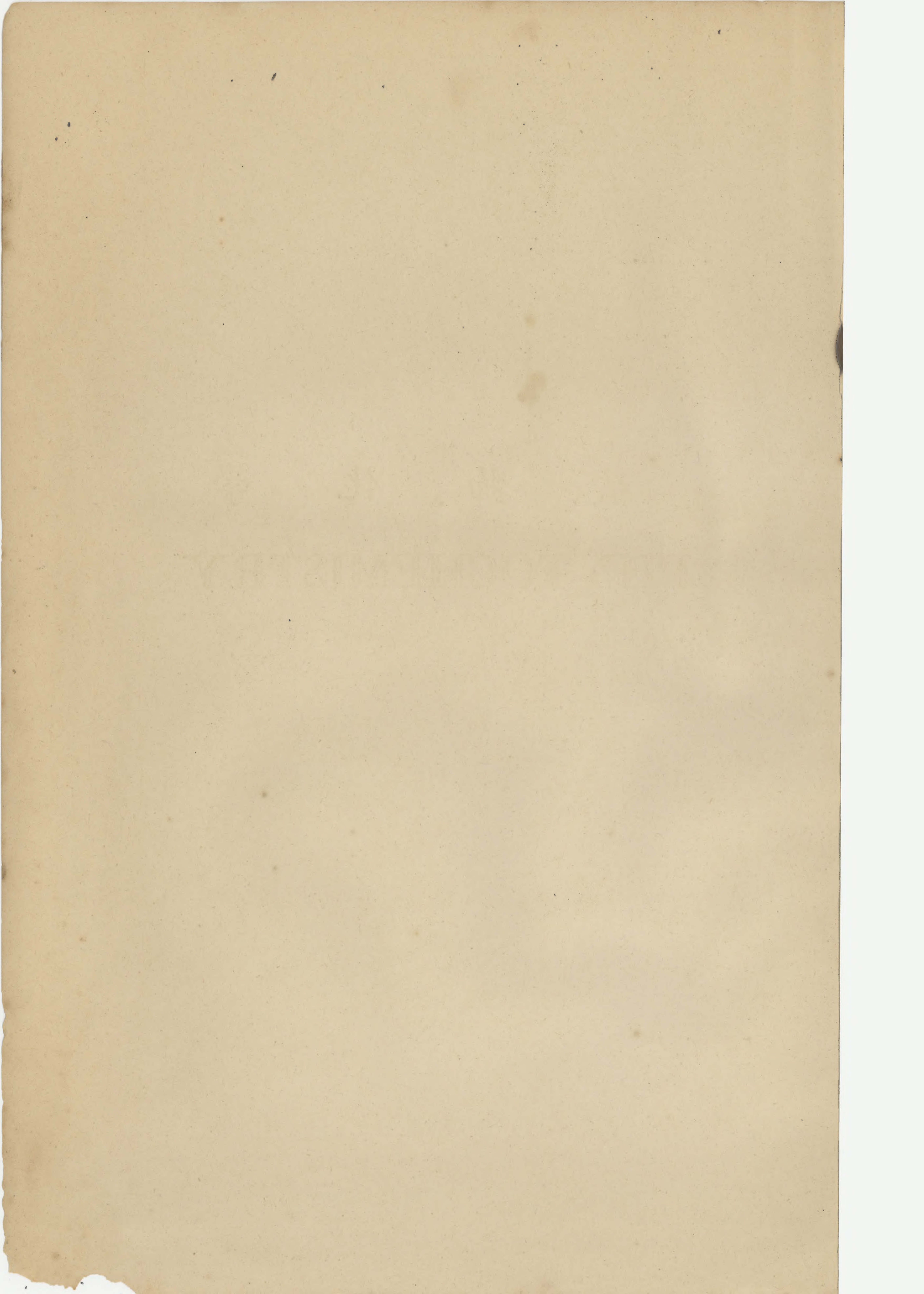
植物化學

徐千田題



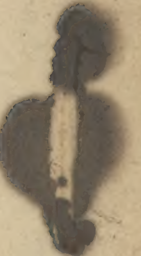
顏焜熒著

中國醫藥研究所出版



植 物 化 學

PHYTOCHEMISTRY

植 物 化 學

PHYTOCHEMISTRY

顏焜熒著

By

KUN-YING YEN PH.D

Professor of Pharmaceutical Phytochemistry
Taipei Medical College
Taipei, Taiwan, ROC

國立中國醫藥研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE OF CHINESE MEDICINE
TAIPEI, TAIWAN, CHINA
1 9 6 8

李序

顏博士焜熒，余十年前所遇之同道也。民國四十六年，余奉教育部之命，赴日考察東瀛研究中國醫藥之實況，以為創辦國立中國醫藥研究所之參考，偶於京都大學藥學部訪日本生藥學權威木村康一教授時邂逅之。彼方在木村研究室中，作中藥之研究。（時已在大阪藥學專門學校及大阪理工科大學，先後得藥學士及理學士學位，並曾在大阪大學藥學部作生藥學探研）沉潛勤奮，悃愊無華，使余怦然動心。深欲為研究所羅致之；惜時機未熟。後四年，先生以「獨活及白芷之生藥學研究」論文，得京大之藥學博士學位，余方欲敦聘之；不料臺北醫學院徐院長先我著鞭，赴日促駕。孔子云：「不患無位，患所以立；不患莫己知，求為可知也」。吾于顏教授徵之。

先生既主教生藥化學，好學誨人，不厭不倦，果不負徐院長之所期。講貫之餘，殫精著述，不二年成「生藥化學」一書。忝屬相知，得快先覩。鑒於我國科學藝林之荒落，因請先生擴而充之，俾沾溉更廣；先生亦欣然贊同。於是兀兀孜孜，窮探博採，三餘靡懈，寫就斯編。

我國向無「植物化學」教本，本書實開其先河。書中優點孔多，今特舉其犖犖大者：

㈠材料嶄新，出版前之有關文獻，徵引殆遍；

㈡於原植物之敷陳，至為翔實，所舉皆為正確之學名；

㈢不特列舉各品之化學成分及其構造式，並詳其化學性質與檢定方法；

㈣記載藥用植物極多，尤著重於土產之民間生藥。

總之，此實一嶄新而實用之科學專著，不特嘉惠藥學系學生，抑亦可供應醫農兩學院各科系，而理學院之化學及植物學兩系，並適用之。

國家之富強，有賴於科學之發達；而科學之發達，則造端於廣大而深厚之根基。余常慨國人侈言科學救國者極多，而實行研究與傳播科學者却寥寥無幾。倘無科學文獻以利科學之傳播，則科學之研究，何從而有廣大深厚之根基？我國提倡科學數十年，而迄少科學新書可讀，如是而欲求科學發達，寧可得乎！科學進步之國家，其科學文獻，無不浩如烟海，日新又新，其負大也有力，以其所積者厚也。余自長國立中國醫藥研究所以來，即以刊布有關之科學文獻，列為工作之重心。雖綆短汲深，然不敢不竭其棉薄。自謂學人報國，其道雖多；惟傳播科學以促進國家民族之康樂富強，實屬當務之急。然茫茫人海，同調殊稀。人微言輕，而矢志欲開風氣，人莫不笑其不自量也！不求聞達，只顧耕耘，如顏先生者，殆空谷之足音乎！吾序其書，不禁百感交集，而不知詞之贅也。

中華民國五十六年十二月十四日

李煥燊

序於國立中國醫藥研究所

徐　序

醫聖 Para Celsns 曾謂『神在各地方，為各地人類準備好治病藥草。』此雖為古代醫聖名言，但到現在，仍為真理。的確，各地有各地的特殊疾病，而各地的藥草，如能細心研究，一定可以找到治療各該地方特殊疾病的藥物。

近代醫藥研究日趨發達，而天然藥物之應用，也益形廣泛而重要。天然藥物中，十之七、八取自植物界。

吾臺山巒高聳，兼具寒、溫、亞熱帶氣候，植物資源特豐，而藥用植物，自亦特別繁茂。惟在往昔，藥用植物，雖廣泛應用於民間，然缺乏科學研究，不但其效不彰，且無進步可言。近年來，由於醫藥學研究，日益推廣，特別對於以藥用植物為主之中藥，已為世界各國醫藥界所重視，均在潛心研究，尤以東鄰日本，韓國，對漢醫藥研究早已收獲頗豐。吾臺醫藥學界，亦正在急起直追，多欲以現代科學方法，研製中藥，前途展拓，勢必大有可觀。

本學院藥學系，對於中藥，素極重視，師生協力研究，頗有成果。我們希望發揚我國自黃帝以來五千餘年之傳統可寶貴之文化，使之科學化、現代化。

本書著者顏焜熒教授，自五十二年四月，由日本返國，執教本學院，對藥用植物，有獨到研究。其在日本留學時期，追隨日本藥學宿儒木村康一博士專攻生藥學及植物化學。在本學

院執教以來，常率學生，深入山林採藥，並主持藥學系師生共同組織之研究團體——自然會，頗多創獲。最近以積年研讀所得，著「植物化學」一書見示，覺其選材精審，說理清明；且植物化學，為研究藥用植物學之基礎學科，本書實為研究藥用植物學者不可不讀之重要著作。將付梓，爰為之序，以資提倡，亦以為本學院藥學系有此新作而誌慶云爾。

民國五十六年十二月二十四日

徐千田

於臺北之疊翠山麓。

那 序

輓近由於生藥學 Pharmacognosy 研究之進步，藥學課程中已將生藥學析而爲二科；一曰生藥學，以運用組織學方法確認生藥 Crude drugs 之來源 origin 爲主要之研究對象；一曰生藥化學 Pharmaceutical phytochemistry; Pharmacognostical Chemistry，以追求生藥之有效成分爲主要研究之對象。所謂生藥化學，顧名思義，以局限於生藥之化學爲其範疇；此一科學如擴而大之，則爲植物化學 Phytochemistry ，其範圍概括所有植物之化學的研究探討。由於精密研究儀器之層出不窮，植物成分之檢索，化學結構式之究明，其進展遠較二十年前爲速，此一方面之突飛猛晋，可謂成績輝煌。

執友顏世明博士，弱冠負笈東瀛，專研藥學，前後廿載。嘗攻讀於大阪藥專、大阪理工科大學化學科，繼復追隨恩師木村康一先生，專攻生藥學研究於大阪大學及京都大學生藥學講座，前後八載，於民國五十年獲藥學博士學位。繼復專攻植物化學，專研繖形科植物之 coumarin，著有卓績。於民國五十二年春返國，任臺北醫學院藥學系生藥化學科教授。去歲六月間，著成生藥化學一書；今年復完成植物化學鉅著。前著乃屬教科書性質，專供講義之需；此書則洋洋大觀，都五百餘頁，既可充藥學生之教科書，亦可供有志於植物成分研究者之參考。

全書之總論部分，說明抽出、單離、精製以及各種化學反應，並介紹 U.V., I.R., N.M.R., 以及 Gas Chromatography 等現代精密儀器之運用方法。各論部分，計分51章，除就所著生藥化學增補新知外，包括酵素、抗生物質、植物激素、植物殺菌素等成分，計收錄植物成分一千五百有餘，包括植物一千餘種，引用文獻至1967年 9 月爲止，用功可謂精且勤矣。此乃顏先生歷二十餘年之專研，與五年來執教經驗之辛勤結晶。

顧我國藥學教育尚在萌芽時期，藥學院迄未獲設置，藥學研究院之成立更屬遙遙無期，而教科書之缺乏情形尤爲嚴重。先生此著問世，行見莘莘學子，免東翻西閱之勞；閉戶研讀，得無師自通之樂。琦與先生十載論交，並有同工之雅，樂觀厥成，不勝欣慰。爰就本書著作之梗概，以及先生治學之精勤，與態度之嚴謹，略加介紹，以供我學術界之參考。

民國五十六年十二月廿五日行憲紀念日

那 琦 謹序於

中國文化學院中國藥學研究所

自　序

本書為醫學院藥學系生藥化學及植物化學的教科書，亦可做為植物成分研究的參考書。

本書的著作，分緒論、總論及各論三大部份：於緒論中介紹植物化學的基本概念，以強調研究原則為主題；總論概述成分研究的順序，抽取、分離、精製與決定的入門，着重應例說明，尤以最近物理儀器方面，包括 U.V., I.R., G.L.C., N.M.R. 等，對植物成分研究的助益很大，特於總論中略以介紹；各論方面，對於各成分的抽取法、檢定法及其共通性，並所屬的化合物，亦盡量收載。（各章節中並盡列參考文獻，以備欲更深入探索者之參證及應用。）

本書的成分名稱概用歐文原名，至於其中文名稱已悉者，亦盡數納入，以適合國人所需；然無中文名稱者，容後再予以補正。

本書承蒙臺北醫學院院長徐千田博士的題名及序文；國立中國醫藥研究所贊助出版，及該所所長李煥燊博士為序，並中國文化學院藥學研究所所長那琦博士的推介，引以為慰，謹誌謝忱。

並對於本書之完成竭力協助者，李文雄助教及張博夫助教，致由衷的謝意。

本書付梓倉卒，遺誤之處，是所難免，敬請賢明不吝指正

，為祈。

最後，謹以本著作，敬謝恩師木村康一博士之教誨。

中華民國五十七年一月一日

顏　焜　熒

於臺北醫學院生藥化學研究室

凡　　例

1. **化合物名稱**係採用英文名，並附有中文名，若無適當的中文名，則僅用英文名。
2. **原動植物的學名**，記以斜字體；**生藥名**及**成分名**則採用普通字體。
3. 引用的文獻至民國五十六年九月爲止。
4. 本書以生藥成分爲主，屬於一般植物成分之範圍者僅略以說明。
5. 醣類及氨基酸類的比旋光度若無附記溶劑名，則爲水溶液。
6. **略號：** m.p.（融點），decomp.（分解點），b.p.（沸點），D（密度），μ（粆，micron），Å（Angströn），l（升），mg（毫克），n（屈折率），Pet. ether（石油醚），Et_2O（乙醚），MeOH（甲醇），EtOH（乙醇），BuOH（丁醇），$(Me)_2CO$（丙酮），HAc（醋酸），Anhyd. HAc（醋酸酐），ppt.（沉澱物），$[\alpha]_D^t$（比旋光度）。
7. **雜誌及著書略名：**

衛　　試………衛生試驗所報告（日本）。
化　　講………實驗化學講座（丸善，1957～59）。
化　　實………化學實驗學（河出書房，1941～45）。
化 特 總………化學特許總覽（發明公報協會，技報堂）。
化　　領………化學の領域（南江堂）。
京 理 紀………京都大學理學部紀要。
工　　化………工業化學雜誌（日本）。
生　　藥………生藥學雜誌（日本）。
植　　研………植物研究雜誌（日本）。
植　　誌………植物學雜誌（日本）。
植 分 法………植物成分分析法（上、中、下）（山口一孝，南江堂）。
JP Ⅶ …………第七改正版日本藥局方。
東北理報………東北大學理科報告。
日　　化………日本化學會誌。
日 化 總………日本化學總覽。
農　　化………日本農藝化學會誌。
分　　析………分析化學。
藥　　學………藥學（南山堂）。
藥　　研………藥學研究（藥業往來社）。

薬　　誌………藥學雜誌（日本）。
藥 大 全………藥學大全書（非凡閣）。
藥大全補………藥學大全書補遺（非凡閣）。
有 合 誌………有機合成化學協會誌。
有　　進………有機化學の進步（共立出版社）。
理　　研………理化學研究所彙報。
臺 藥 誌………臺灣藥學雜誌。
臺 醫 誌………臺灣醫學雜誌。
A (Ann.) ....LIEBIGs Annalen der Chemie.
AePP ....NAUNYN-SCHMIEDEBERGs Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Agw. Ch. ....Angewandte Chemie.
AJP. (JPA) ....American Journal of Pharmacy.
Ana. Ch. ....Analytical Chemistry.
Analyst. ....The Analyst (Cambridge).
An. Rev. Bioch. ....Annual Review of Biochemistry.
Ant. Ch. th. ....Antibiotics and Chemotherapy.
A. Phyt. ....Acta Phytochimica (Tokyo).
Ar. Bio.................................Archives of Biochemistry.
Ar. fo. ....Arzneimittel-Forschung.
Ar. int. Ph. ....Archives Internationales de Pharmcodynamie et de Thérapie.
Ar. Ph. ....Archiv der Pharmazie (und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft).
B. (Ber.) ....Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Chemisches Berichte ab 1947).
BACS. ....Bulletin of the Agricultural Chemical Society of Japan.
BCSJ...................................Bulletin of the Chemical Society of Japan.
Bio. J. ....Biochemical Journal (London).
Bio. Z. ....Biochemische Zeitschrift.
BSCB. ....Bulletin de la Societé de Chimie Biologique.
Bu. Fr. ....Bulletin de la Societé Chimque de France.
C. Z. (C.) ....Chemisches Zentralblatt.

CA......................................Chemical Abstracts.
Ch. Rv..................................Chemical Reviews (Baltimore).
Cl. (Chem. & Ind.) ....Chemistry and Industry.
C. Ing. T. ....Chemie-Ingenieur-Technik.
CPB. (Chem. Pharm. Bull)......Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Takyo, Japan).
C. r. ....Comptes Rendus Hebdomadaires des Seance de Académie des Sciences.
DAZ. ....Deutsche Apotheker Zeitung.
DMWschr. ....Deutsche Medizinische Wochenschrift.
DRP. ....Deutsches Reichs-Patent.
Exp. ....Experimentia.
FCON. ....Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe.
Gilman..................................Organic Chemistry, An Advanced Treatise.
H. (Helv.)..............................Helvetica Chimica Acta.
HAG.....................................HAGERS Handbuch der Pharmazeutischen Praxis.
IEC. ....Industrial and Engineering Chemistry.
JACS....................................Journal of the American Chemical Society.
J. Antib. ....Journal of Antibiotics (Japan).
JAPA. ....Journal of the American Pharmaceutcal Association (Scientific Edition).
JBC. ....Journal of Biological Chemistry (Baltimore).
J. Bio. T...............................Journal of Biochemistry (Tokyo, Japan).
JCS. ....Journal of Chemical Society (London).
JICS. ....Journal of the Indian Chemical Society.
JIEC.....................................Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
JJC.......................................Japanese Journal of Chemistry.
JOC. ....Journal of Organic Chemistry.
J. opt. SA. ....Journal of the optical Society of America.
JPET. ....Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.
J. Ph. C. ....Journal de Pharmacie et de Chimie.
JPP. ....Journal of Pharmacy and Pharmacology.
J. pr. ....Journal für Praktische Chemie.

JSRI. .... Journal of the Scientific Research Institute (Tokyo).
Klein..................................... Handbuch der Pflanzenanalyse.
Kli. Wschr. .... Klinische Wochenschrift.
Mikroch. .... Mikrochemie, Mikrochimica Acta.
Mon. .... Monatshefte für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften.
Na. .... Nature.
Nw.. Naturwissenschaften.
PAH. .... Pharmaceutica Acta Helvetiae.
PhZ. .... Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland.
PJA. .... Proceedings of Japan Academy (Tokyo).
P. T. .... PEACH, TRACEY "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse.
PZt. .... Pharmazeutische Zeitung.
Sc. .... Science.
SPToh. .... Science Reports of Tôhoku University.
Tetr. .... Tetrahedron.
T. L. .... Tetrahedron Letters.
USP. .... United States Pharmacopoea.
ZaC. .... Zeitschrift für Angewandte Chemie (Angewandte Chemie ab 1932).
ZAnaC. .... FRESENIUSs Zeitschrift für Analytische Chemie.
ZPC. .... HOPPE-SEYLERS Zeischrift für Physiologische Chemie.

目　　錄

緒　論

總　論

各　論

緒　　論

緒　　論

植物化學已經是廿世紀中純理與應用因循發達的科學。植物化學的領域，雖脫电動物體的生化學，可是它却佔據了整個自然物化學的一大重要的部份：其實際的範疇已不孤立於藥用部份的探索，而牽涉到其他農業，工業各方面的應用；今天，綜論由生藥爲重點的生藥化學蛻胎而成的植物化學，其展望已經相當的廣濶，相當的入微。

一、植物的化學成分

1. 一般成分：

碳水化合物　Carbohydrates.
油　　脂　Fats and oils
蛋 白 質　Proteins
樹　　脂　Resins
鞣　　質　Tannins.
有 機 酸　Organic acids.
蠟　　　　Waxes
酵　　素　Enzymes.
有機色素　Organic Pigments
胺 基 酸　Amino-acids.
類 脂 體　Lipoids.

2. 特殊成分：

碳水化合物　Carbohydrates
醇　　　　Alcohols
醛　　　　Aldehydes
酸　　　　Acids
酮　　　　Ketones
酚　　　　Phenols
萜　　類　Terpenes
生 物 碱　Alkaloids
配 醣 體　Glycosides
激　　素　Hormons

二、構成植物成分之元素

1. 主要元素：C, H, O, N
2. 次要元素：S, P
3. 稀微元素：K, Ca, Mg, Fe, Si, I, Cl, Br, F, Mn, Co, Ni, Ti, As, Cs, Sr, etc.

三、植物體內成分之分佈[1]

1. 細胞之化學成分[1]：

細胞壁：纖維素 (Cellulose)，木質素 (Lignin)，角質 (Cutin)，軟木質 (Suberin)，半纖維質 (Hemicellulose)，單寧質 (Tannin)，幾丁質 (Chitin)，加羅斯 (Callose)，黏液質 (Mucilages) 及無機複合物 (Inorganic complex compounds)。

原生質：液胞中水溶性之單醣類 (Monosaccharides)，蛋白質 (Proteins)，氨基酸 (Amino-acids)，天門冬醯胺 (Asparagine)；非水溶性之核蛋白 (Nucleoproteins)，核酸 (Nucleic acids)，球蛋白 (Globulin)，脂蛋白 (Lipoproteins)，中性脂肪 (Neutral fats)，植物固醇 (Phytosterol)，磷脂 (Phosphatides) 等；及半水溶性之礦物元素。

細胞質：油脂 (Fats and oils)，蛋白質 (Proteins) 等。

色原體：葉綠素 (Chlorophyll)，雜色素 (Chromophores)。

液　胞：醣 (Sugars)，礦物元素(Minerals)，有機酸(Organic acids)，氨基酸(Amino acids)，醣苷 (Aglycones)，花青素(Anthocyanin)，脂肪(Fats)，蛋白質(Proteins)，單寧 (Tannins)，黏液 (Mucilages)。

2. 植物之營養：

a. 植物組織及器官中灰分之比例，頗有變異，一般而言約佔植物乾重的 1～15 %；果實所含灰分量最低，約爲 1 %；葉部最高，有超過10%者，尤以綠色植物的葉中含量更高。

而且，每種礦物元素對植物生理的作用有異，因而，其各別分佈的部位也隨即不同；例如，枯黃的葉比綠葉含硫量多；分生組織中均含有鉀或鉀鹽；老葉中的鈣含量比幼葉爲多，草酸鈣 (Calcium oxalate) 也就比較多；含植物酵素較多的個體，錳、鋅、鈷之含量也顯然增加；矽藻中含大量的矽；褐藻中含大量的碘。並且，大部份的植物，所含的鹽，以氯化鹽、硝酸鹽較多；硫酸鹽則較少。

b. 果實中之含水量通常高於80%，種實中之含水量通常少量20%；新生組織之含水量多，老組織則少。[2]

---

1)〔James, W.D: An introduction of plant physiology, 19～34 (1961)〕。
2)〔陶秉珍：植物學通論，臺北，正中，81～122（1959）〕。

c. 其他營養如碳水化合物大量存在於果實中；花青素以花瓣、果實、幼鱗片、幼葉中存量最多；脂肪及蛋白則廣含於葉及種子中。

3. 植物的代謝產物：[1]

a. 主產物爲各種單醣、氨基酸、硝酸鹽、臘質、磷脂、樹脂酸 (Resinous acids)、固醇 (Sterols)、萜 (Terpenes) 等。

b. 副產物爲生物鹼、芳香油 (Essential oils)、橡膠 (Rubbers)、單寧 (Tannins) 等。

4. 特殊的分佈：

a. 與天候有關，如夏天採收的銀杏 (*Ginkgo biloba*) 的種仁中，含 (Aspargine) 及 (Arginine)，而春天採收者則無。

b. 與產地有關，如印度大麻 (*Cannabis sativa L.*) 中含有 Cannabin 及 Cannabinol 等 Narcotic substances，而移植大陸及日本者，則甚少含 Narcotic substances。

c. 麻黃 (*Ephedra sinica*) 的地上部含發汗性之 Ephedrine，而地下部則含制汗性之一種生物鹼。[2]

d. 毛果芸香葉 (*Taborandi* leaves) 中，含作用相反之 Pilocarpine 及 Jaborine。[3]

e. Resin 分佈於薑之分泌細胞，香蛇麻之腺鱗，牽牛子之分泌腔，松之樹脂道。[4]

四、植物成分分類學上之分佈[5]

植物學的分類，是以植物形態學，植物發生學爲基礎的，而同科屬的植物，其相互間的生理作用，新陳代謝作用也大都相類似。植物化學成分通常劃分成植物本身的構成成分，營養成分及代謝產物三大部份，已見諸上節；因此，同科屬植物的化學成分也往往隨其源衍而相近；當然，其中不乏相異者，可是，以植物分類學上的根據，來做爲我們研究植物成分上的參考，甚至於輔助我們對藥理學上之探索，已成爲一個基本的概念。茲將各種成分在分類上分佈之情形，列表於後；其中有『○』記號之科屬爲比較重要者。且有關 (Organic acids, Fats and oils, Amino-acids, Enzymes, Proteins, Carbohydrates, Inorganic substances) 等化學成分，是植物本身的構成成分或必須的營養，故廣泛分佈於植物體中，沒有加以彙集的必要。

1. Glycosides:

° *Ericaceae* 躑躅科 (石南科)　　　*Solanaceae* 茄科

---

1)〔易希道：植物生理學，臺北，正中，358～369 (1964)〕
2)〔長井：藥誌，**50**，357 (1929)〕。
3)〔許喬木：臺灣藥用植物成分，I，5 (1960)〕。
4)〔同上〕
5)〔Ramstad: Modern Pharmacognosy, New York, (1959)；川崎敏男：化學の領域，**59**，31～40 (1963)；刈米、澤田：刈米退官紀念論文集，14～15 (1955)；稻垣勳：植物化學，醫齒社，1～3 (1962)；顏焜熒：生藥化學，翰寧，1～2 (1966)；Martin, Cook: Remingtons' Pro. of Phar. 11 th. (1956)；楊、王、黃、陳：臺藥誌，**141**，18～19 (1962)；etc.〕

Lauraceae 樟科
Convolvulaceae 旋花科
° *Prunaceae* 杏科
Resedaceae 木犀草科
Liliaceae 百合科
° *Polygonaceae* 蓼科
Celastraceae. 衞矛科
Juglandaceae 胡桃科
Rosaceae. 薔薇科
° *Pinaceae* 松科
° *Leguminosae.* 豆科
Cruciferae 十字花科
Hippocastanaceae 止知之木科
° *Rhamnaceae.* 鼠李科
Cucurbitaceae 南瓜科
Moraceae. 桑科
Oleaceae 木犀科

2. Cardiotonic glycosides:

° *Scrophulariaceae* 玄蔘科
° *Apocynaceae* 夾竹桃科
Asclepiadaceae 蘿摩科
Celastraceae 衞矛科
° *Liliaceae* 百合科
Moraceae 桑科
Ranunculaceae 毛莨科

3. Saponins:

Caryophyllaceae 石竹科
° *Sapindaceae* 無患子科
Umbelliferae 繖形科
Rosaceae 薔薇科
° *Scrophulariaceae* 玄蔘科
Leguminosae 豆科
° *Dioscoreaceae* 薯蕷科
° *Solanaceae* 茄科
Rosaceae 薔薇科
° *Araliaceae* 五加科
Cornaceae. 山茱萸科
° *Amaranthaceae* 莧科
° *Polygalaceae* 遠志科
° *Liliaceae* 百合科
Chenopodiaceae 藜科

4. Tannins:

° *Leguminosae* 豆科
Fagaceae 紅樹科
Geraniaceae 牻牛兒科（香葉草科）
Polygonaceae 蓼科
Papillionaceae 蝶形花科
° *Theaceae* 山茶科
Rosaceae 薔薇科
Juglandaceae 胡桃科
Rubiaceae 唇形科
Salicaceae 楊柳科
° *Mimosaceae* 含羞草科
Myrtaceae 桃金孃科

※ 在 *Cruciferae* 十字花科，*Graminae* 禾本科，*Papaveraceae* 罌粟科中，尚未被發現有 Tannin 存在外，其他各科中，可能有其分佈，且通常與 Alkaloids 共存。〔Rhamstard: Modern pharmacognosy, 211 (1959)〕。

5. Flavonoids:

° *Myrtaceae* 桃金孃科
° *Leguminosae* 豆科
Theaceae 山茶科
Primulaceae. 報春花科
Thymelaceae 瑞香科
° *Rutaceae* 芸香科
Verbenaceae 馬鞭草科
Cycadaceae 鳳尾蕉科
Malvaceae 冬葵科
Berberidaceae 小蘗科
Gramineae 禾本科
Prunaceae.
° *Casuarinaceae* 木痲黃科
Zingiberaceae 薑科
° *Pinaceae* 松科
Scrophulariaceae 玄蔘科
° *Compositae* 菊科
° *Labiatae* 唇形科
Ginkgoaceae 公孫樹科
Taxaceae 一位科
Cupressaceae 柏科
Ranunculaceae 毛茛科
Rhamnaceae 鼠李科
Polygonaceae 蓼科
Iridaceae 鳶尾科
Valerianaceae 敗醬科

6. Essentiol oils:

° *Compositae.* 菊科
° *Umbelliferae* 繖形科
° *Lauraceae* 樟科
Gramineae 禾本科
Magnoliaceae 木蘭
° *Rutaceae* 芸香科
Myristicaceae 肉豆蔻科
Oleaceae 木犀科
Zingiberaceae 薑科
Valerianaceae 敗醬科
° *Pinaceae* 松科
° *Labiatae* 唇形科
° *Myrtaceae* 桃金孃科
Chenopodiaceae 藜科
° *Rosaceae* 薔薇科
Annonaceae 番荔枝科
Ericaceae 躑躅科（石南科）
Scrophulariaceae 玄蔘科
Cruciferae 十字花科

7. Carotenoids:

Gramineae 禾本科
Rosaceae 薔薇科
° *Umbelliferae* 繖形科
Rutaceae 芸香科
Compositae 菊科

8. Quinones:

° *Liliaceae* 百合科
Polygonaceae 蓼科
° *Leguminosae* 豆科
Rhamnaceae 鼠李科

Rubiaceae 茜草科
Ranunculaceae 毛莨科
Ericaceae 躑躅科（石南科）
Plumbaginaceae 磯松科
° *Labiatae* 唇形科
Myrsinaceae 小靑科
° *Juglandaceae* 胡桃科
Borraginaceae 紫草科

9. Lactones and Coumarins:

° *Umbelliferae* 繖形科
° *Saxifragaceae* 虎耳草科
Compositae 菊科
Thymelaceae 瑞香科
Aceraceae 蝦手科
Moraceae 桑科
Zygophyllaceae 蒺藜科
Parmeliaceae
° *Rutaceae* 芸香科
Euphorbiaceae 大戟科
Polypodiaceae 水龍骨科
Solanaceae 茄科
Leguminosae 豆科
Gramineae 禾本科
Mamamelidaceae 金縷梅科
Physciaceae
Usneaceae 松蘿科等34科植物中。

10. Alkaloids:

° *Annonaceae.* 番荔枝科
Capparidaceae 白花菜科
Leguminosae 豆科
° *Magnoliaceae* 木蘭科
Nymphaceae 睡蓮科
Polygonaceae 蓼科
Solanaceae 茄科
° *Berberidaceae* 小蘗科
° *Menispermaceae* 防已科
° *Ranunculaceae* 毛莨科
Compositae 菊科
Rosaceae 薔薇科
Amaryllidaceae 石蒜科
Palmae 棕櫚科
Stemonaceae 百步科
Taxaceae 紅豆杉科
Apocynaceae 夾竹桃科
Euphorbiaceae. 大戟科
Lycopodiaceae 石松科
Moraceae 桑科
Oleaceae 木犀科
Rutaceae 芸香科
Zygophyllaceae 蒺藜科
° *Loganiaceae* 馬錢科
° *Papaveraceae* 罌粟科
° *Rubiaceae* 茜草科
Labiatae 唇形科
Liliaceae 百合科
Geraniaceae 牻牛兒科
Orchidaceae 蘭科
Ephedraceae 麻黃科
Ascomycetes 子囊菌等40多科植物中。

※ *Gymnosperma* 裸子植物中，大都含有；但松科 *Pinaceae* 及木麻黃科 *Casuarinaceae* 中尙未發現。

五、植物化學成分之生理意義 [1]

由上二節所述，我們知道，植物化學成分於植物體中之存在，往往隨天候、地域，以及生理意義的不同，而左右了其存在與含量，故植物生理的觀點而論，對於植物成分的研究上必有特殊的意義；其實，作者曾於指導學生實驗中，發現採收期不同，成熟程度不同的槐花 *Sophora japonica* 的花蕾中，其 Rutin 的含量相差甚巨，且不成熟的新蕾中，Resin 等其他成分的含量反而增多，致於單離 Rutin 的過程中，影響操作甚大。類似此種現象，每經探討的結果，皆發現它與植物體本身的通性，生理狀態有極密切的關係。因此，於本節中，將各種成分的生理意義加以闡述，以爲參考，又某些成分的意義，目前尚未得明確的結果者，亦彙列各學說，以爲參證。

1. 碳：所有細胞之成分。
2. 氫：所有細胞之成分。
3. 氧：所有細胞之成分。
4. 氮：所有生活物質，氨基酸，蛋白質等之合成。
5. 磷：所有生活物質，核蛋白，類脂質等磷酸化之酵素。
6. 硫：所有生活物質，蛋白質，芥子油，葉綠素合成元素，根瘤之主成分。
7. 鉀：醣變成澱粉之酵素系統作用，枸櫞酸之合成，促進氨基酸合成蛋白質。
8. 鈣：細胞滲透所必須。
9. 鎂：葉綠素分子成分，已醣磷酸化酶之致活劑，爲脫羧，脫氫之酵素。
10. 葉綠素 (Chlorophyll)：能量的來源。
11. 胡蘿蔔素 (Carotenoid)：營養，利光合作用。
12. 花青素 (Anthocyanin)：植物體中之醣苷複合物。
13. 花黃素 (Anthoxanthin)：亦爲醣苷複合物，其生理功能與花青素同，迄今尚未明確。
14. 蠟 (Wax)：防止水分散失，保護植物體。
15. 磷脂質 (Phospholipid)：原生質之結構物質。
16. 生物鹼 (Alkaloid)：生物鹼在植物體中形成的機理尚未明確，只知道顯然 Arginine 及 Ornithine 之大量存在有促使葉部生物鹼含量增多之勢。此點印證了 Pictet 及 Robinson 主張的「生物鹼在植物中，必與蛋白質及氨基酸有關，可能爲自簡單之蛋白質所組成之基元合成所得」的說法。

    Errera 等氏認爲它是保護植物生命，對抗害蟲而生成，但經證實，生物鹼於植物體中，大部沒有殺蟲及抑制蟲生長的功效。

    Heckel 氏認爲它是合成個體的材料，是蛋白質的中間產物，但經 Davide 的證明，生物鹼

---

1) 〔David D. Davies: Intermediary metabolism in Plants, Australia, 2th, (1967)；Bandurski, R.S. and Teas, H.J.: Plant physiol. (1957); James, W.D.: An introduction of plant physiology, (1961); 陶秉珍：植物學通論，(1959)；易希道：植物生理學 (1964)；許喬木：臺灣藥用植物成分，**1,** (1960)；東大化學部：林產化學實驗書，產業，(1964)。〕

並非蛋白質的代謝中產物。

17. 芳香油 (Essential oils)：存在於腺體、腺毛，及特殊的分化之腺細胞中，可能有防腐，縫補創傷之功，並爲植物體誘外的因子。
18. 橡膠 (Rubber)：與合成其他松烯 Terpene 之合成有關，其生理功能不明，僅能視爲是代謝的副產物。
19. 配醣體 (Glycoside)：已明悉，是植物體中，負責排泄的主要物質，分解後之廢物，必須與體中之單醣結合成可溶性的配醣體以排出體外。亦有部份學者認爲有保護，防腐的功能，但未能得到明證。
20. 皀素 (Saponin)：有保護水分蒸發之功，故旱魃部份的含量較多，且有刺激植物成熟之效。
21. 樹脂 (Resin)：固癒創傷，保護個體，故大多存在於壁胞之分泌組織中。
22. 鞣質 (Tannin)：在植物學上，對其生理意義尚不明瞭，惟由於其未熟及成熟果實中含量的懸殊，可知其可以參與代謝是可相信的。
23. 有機酸 (Organic acid)：調節個體之酸度，促進生活旺盛，加速個體成熟，可能與醣之代謝有關。
24. Sterol, Vitamin, Lactone, Quinone 等，到目前爲止，其生理情形，知道的甚少。

六、植物化學簡史

早期的人類史上，就有植物化學的存在，利用粗陋的原始工具，簡單的方法，開拓這天然的資源，以爲應用。

在典籍中，古老而文明的中國人 (Chinese)，印度人 (India)，巴比倫人 (Babylonian)，阿拉伯人(Arabic)，蘇門人(Sumerian)，埃及人(Egyptian)，希臘人 (Greak)，及羅馬人 (Roman) 等，皆有抽取純物質，利用於日常民生的記載，如樟腦 (Camphor)，酒石 (Tartar)，食鹽 (Salt)，香料 (Spices) 等。

諸如埃及文化中，可悉在六千年前，就能使用Castor oil, Lard, Essential oil, Onion juice 等。

隨附初期化學的進展，1546年，George Agricola 於乾餾琥珀中，得到 Succinic acid; 1560年，Alexander Pedemontanus 於安息香乾餾中，得到 Benzoic acid; 而 Thymol, Camphor等，於1650年左右，皆已被 Robert Boyle 分離出來。

植物化學的明文而有系統的記載，首見於 1666年，法國在巴黎成立巴黎科學研究院 (Academic des Sciences in Paris)，該院由成立起，至1960年止，利用乾餾 (Dried distillation)分離了不下一千四百種植物。

十八世紀開始，有機溶劑之應用已見端倪；Margraf (德人) 首開先鋒，在 1747 年，由植物中抽取單醣；待至1769年，現代植物化學之父偉大的藥師 C.W. Scheele，利用 $CaCO_3$，將酒石油 (Tartaric oil) 單離出結晶性的酒石酸 (Tartaric acid) 來。

十九世紀起，植物化學的領域，隨着工業之發展而開朗。1803年，Derson 發現 Narcotine 開始，由1817年到1837年止，短短的廿年間，26種生物鹼的新成分被單離出來，但 Alkaloid 的名字，還是起用自1840年，德人 Ladenburg 所命名，意為 "Alkali-like" 之義，發展至今，已發現有四十多科以上的植物含有生物鹼。Glycosides 之研究亦不示弱，由1822年起至1897年為止，有廿七種被單離並應用，迄今，已知有六十五科，二百八十種以上的植物含有 Glycosides。Saponin 的被發現，亦首見於1808年，Schrader 由石鹼花 *Saponaria officinalis* L. 發現，而後，Sarsa saponin 於1824年，Digitalis saponin 於1875年先後被分離，至今雖已知道有四百種以上的植物中含 Saponin，但是眞正發達的時期要論近廿年來，由1950年迄1967年止，被單離的新成分達廿八種之多。

Coumarin 的發展也是起於十九世紀，1820年，Vogel 由 *Coumarouna odorata* (Tonka-bean) 首先分離出來；1846年，H. Blebtreu 決定 Coumarin 之分子式及構造式；1868年，W. H. Perkin 運用 "Perkin method" 合成並確定其構造式為 1,2-Benzopyron；而後陸續由植物中分離出其衍生物，此類化物，目前已經有八十多種存在於卅四科屬的植物中。

十九世紀末葉的植物化學，已經因循於化學的，工業的，以致於藥學的長進，部份分餾(Fractional distillation)，減壓蒸餾 (Vaccum distillation) 等方法的改良，善待植物化學而形成一個新的里程。

廿世紀初葉，隨着文明的傳遞，研究的熱潮東逐，在東方，日本在植物化學上的貢獻當屈首指，近年來，印度在熱帶植物的成就，循英殖時期之後，貢獻良多。

唯其廿世紀的植物化學已非新的科學，可是由於儀器的進步神速，探討上阻力的屏棄，植物化學上的研究，以成就的比例上，雖沒有十九世紀輝煌，可是研究的熱潮卻方興未艾。植物激素 (Phytohormons) 就是新興的一環。

尤其是，廿世紀的微量化學 (Micro-chemistry) 之進步，在植物分析的幫助甚力，如微量抽取法 (Micro-extraction)，微量蒸餾法 (Micro-distillation)，微量昇華法 (Micro-sublimation) 等之應用，顯著的例子如 E. Späth 利用微量化學以測香豆素，已刺激了微量植物化學的研究。

在今天，例如 Saponin, Sterin, Long chain phenolic derivatives 等等，研究較難，分析及決定比較不易的化學成分，已在各種幫助下簡化而迎刃以解，故這些方面的研究，在今天也顯得特別蓬勃，有人認為：廿世紀是 Sterin compound 的時代，也許是由此而來吧？

合成化學 (Synthetic Chemistry) 起源於1828年的德國學者 Wohler，可是至今，攻擊的成功率受方法上的頓挫已不如前，故其中間有 Semi-synthesis 及近代的 Bio-synthesis 的問世，尤以自1950年來，Biosynthsis 的進展，以植物單離的初產物來做為其他合成不易的化物之先驅，使植物化學在自然化物 (Natural Products) 的熱潮裡得到無窮的展望。

至於我國的植物化學，雖然已非萌芽時期，可是有系統，有組織的研究上而言，已落後先進甚久，由文獻上察證，在1950年前的我國鮮少此類報告可見一斑。

七、植物化學研究的順序

研究對象→文獻調查→原植物之調製→預試驗→抽取→（分離）→單離→精製→
→決定與確認→合成與應用。

總　論

總　　　論

第一節　文獻與其他參考資料

1. KLEIN: Handbuch der Pflanzenanalyse, 6Bd (Springer 1931～1933).
2. PEACE, TRACY: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, 4Bd, (Springer 1955～1956).
3. WEHMER: Die Pflanzenstoffe, 3Bd (Fischer, 1935).
4. KARRER: Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe, (Birkhäuser, 1958).
5. KARIYONE: Annual Index of the Reports on Plant Chemistry. in 57～61.
6. ROBINSON: The Structure Relations of Natural Products (1954).
7. K.K. CHEN, B. MUKERGI: Pharmacology of Oriental Plants, (1965).
8. HENRY: The Plant Alkaloids, (Churchil, 1949).
9. Chemical Abstract (CA.)
10. Chemical and Pharmaceutical Bulletin (Tokyo)
11. Journal of the American Chemical Society (JACS.)
12. Helvetica Chemica Acta. (H.)
13. ANDERSON: A Manual for the Organic Chemistry Labaratory.
14. Journal of American Pharmaceutical Association (JAPA.).
15. Journal of Pharmaceutical Science (JPS.).
16. Merck Index, 7th. ed. (1964).
17. 平尾子之吉：日本植物成分總覽Ⅰ.Ⅱ.Ⅲ (佐佐木書局. 1943, 1954, 1956.)
18. 實驗藥品製造法全集，第八，九，十篇 (佐佐木書局).
19. 刈米達夫：最新生藥化學 (1963, 廣川書店)
20. 刈米達夫：植物成分之化學 (1956, 南山堂).
21. 刈米達夫，木村雄四郎：最新和漢藥用植物 (廣川書店，1959).
22. 岡本敏彥：天然物化學 (1963).
23. 三橋　博：植物藥品化學 (金原會社, 1959).
24. 稻垣　勳：植物化學 (醫歯會社, 1959).

25. 宮道、嶋野：動植物成分 (1955, 共立).
26. 宮道悅男：植物成分研究法 (廣川書店，1962).
27. 林產化學實驗書 (產業會社，1965).
28. 刈米教授退官紀念論文集 (刈米教授停年紀念事業會，1956).
29. 植物化學實驗書 (植物化學研究會，1962).
30. 實驗化學講座：天然有機化合物扱取法 (丸善，1957).
31. 山口一孝：植物成分分析法，上、中、下 (南江堂，1961).
32. 龜谷哲治：藥品製造學，I.II (醫歯社，1964).
33. 櫻田一郎：合成物化學，(高分子化學社，1965).
34. 日本化學會：日本化學總覽。
35. 許喬木：臺灣藥用植物成分，Vol. I (1960).
36. 金明儒譯：藥用植物之化學成分研究法 (1960).
37. 顏焜熒：生藥化學 (翰寧圖書出版社，1966).
38. 日本生藥學雜誌。
39. 日本藥學雜誌。
40. 日本植物研究雜誌。
41. 日本農藝化學會誌。
42. 臺灣藥學雜誌。
43. 刈米達夫：最新植物化學 (廣川書店，1967)
44. 甘偉松：臺灣藥用植物誌 Vol. I.II.III (國立中國醫藥研究所 1958, 1960, 1965)
45. 木村康一教授論文抄錄集 (木村教授定年紀念事業會 1965)
46. 岡西、東、那：東北之藥材上、下 (國立中國醫藥研究所，1958)
47. 李青祐：生藥學 (現代醫藥社印行，1959)
48. 平岩、丸山等：醫藥品試驗法 (南江堂，1962)

第二節 原植物的調製

一、採 集

原植物的採集，必須將採集的日期和地點加以詳盡的記載，植物化學成分的積聚和其生長發育的某些階段有關，這些問題在緒論已稍爲提述。

痲黃於秋季含生物鹼最多，則採集日期亦以秋季最好，假如我們研究的對象以生物鹼爲主的話；當然，倘若我們是要認識其成分的全般，則可不必太顧忌這一點。

一般而論，植物的地上部份應該在乾燥的情況下採集，這樣採得的材料比較容易乾燥和保存；植物的地下部份，可以在潮濕的情況下採集，因爲這時土壤潮濕鬆軟，容易挖掘，而且它們在乾燥時挖掘後，仍要以水洗淨，前後是一樣的。

採集時，應當注意避免各種外來的雜質或同一植物的各種部份過度雜處，以免影響研究上的準確性；也不要採集有許多塵土，被蟲害，菌害的植物，否則會帶來貯藏和研究處理上的痲煩。

採集來的原植物，必須由專家鑑定，愼重地確定原植物。

對於市售或林農採集的植物，更應特別檢定。

二、調 製

採集得的原植物，除新鮮立即使用的以外，皆必須加以處理以爲貯藏。

故取得的植物，初步潔淨後，先與乾燥，而後細切。

乾燥可日晒陽乾，或室內陰乾，或人工風乾，以植物及需要，選擇良好的方法進行；假如要抽取研究，則必須細切，其實，細分後，也比較易於貯藏。

植物貯藏期間，往往因濕度、溫度、光線、空氣中氧氣的接觸等因素而易於影響成分的存在，也往往因蟲菌害而破壞，故貯藏上最好採密封貯藏較好。

第三節 預 試 驗
Screening Test; Preliminary Test

當我們將原植物付諸研究的第一個步驟，是進行預試驗。由預試驗的結果，以幫助明確知道原植物的化學成分分佈的概略情形，以為確定分析的方法和方針的參考。

茲將通常進行的預試驗敍述於後：

一、物 理 方 法

1. 視覺判斷：

利用對植物外觀的觀察，以其色澤來辨別：例如黃連 (*Coptis japonica*) 因含大量的 Berberine 而呈黃色，紅蘿蔔 (*Daucus carota*) 因含 Carotenoid 而呈紅色，綠色植物的葉含 Chlorophyll I 而呈綠色，槐花蕾 (*Sophora japonica*) 因含 Rutin 而呈褐黃色，褐藻因含 Chlorophyll II 而呈褐色。

2. 嗅覺判斷：

當歸 (*Angelica acutiloba*) 因含精油成分 *n*-Butylphthalide 而有特美的香味，薄荷 (*Mentha*)因含Menthol 而有芳香，桂皮(*Cinnamomum cassia*)則含 Cinnamic aldehyde ，大蒜 (*Allium sativum*) 含有臭味的 Alliin 諸如此類，由於植物含有特殊的芳香的精油成分及特殊味道的成分存在，可做為初步判定，通常含有芳香的植物，皆可利用水蒸氣蒸餾法或微量昇華法提煉到其芳香成分。

3. 味覺判斷：

很多植物通常可嚐出其特殊的味道，例如龍膽 (*Gentiana scabra*) 之根含苦味質 Gentiopicrin，人參 (*Panax ginseng*) 含甘苦味之Paraxin，生薑 (*Zingiber officinale*) 含辣味之 Gingerol ，甘草 (*Glcyrrhiza glabra*) 含極甜的 Glycyrrhizin ，茶葉 (*Thea sinensis*) 含澀味之 Tannin substance，酢漿草 (*Oxalis corniculata L.*)含酸味之 Oxalic acid ，魚腥草 (*Houttuynia cordata*) 含臭腥味之 Caprin aldehyde。

二、化 學 方 法：

1. 水浸液之檢則：

a. 液性：預檢其酸鹼性，若呈酸性反應，則可能含有游離酸，如 Phenol 等一類的成分。

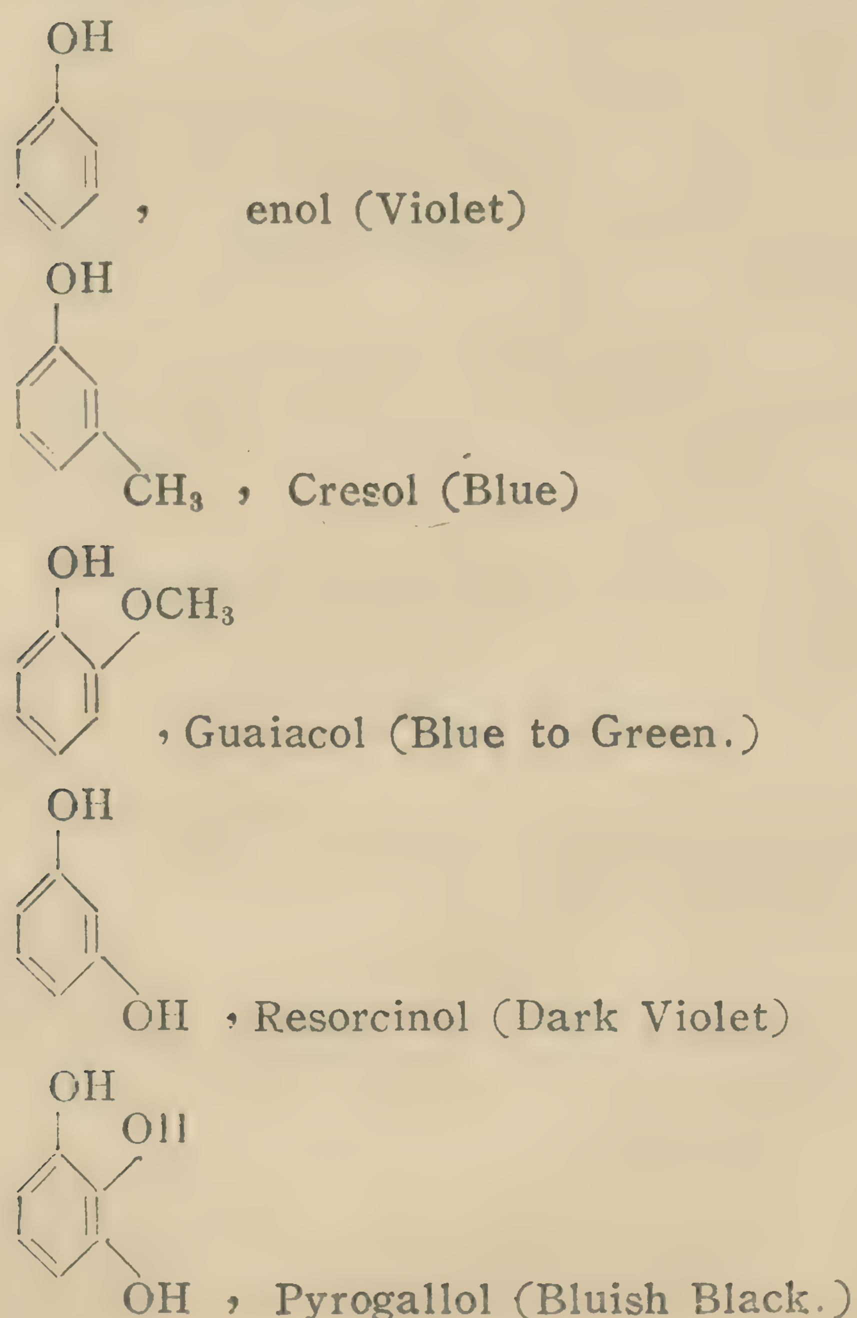
b. **螢光**：倘於紫外光線下照射，呈各種艷麗的螢光反應，則可能含有 Fluorescence 的發色基團，例如 Pyrazine ring, High degree 之 Resonance stability 的基團，且在 Resonating nucleus 上有 Electron donor (–NH_2, –OH)，有 r–Pyrone ring，或其他 Ring Closure 而足以引導發色的化學成分存在，如一般的Saponin compound, Coumarin compound, 皆有螢光反應。

c. **振盪**：將水浸液於容器內不斷振盪，倘有持續性的泡沫發生，則可能含有 Mucilage, Tannin, Protein, Saponin 。抑或再加入少量碳酸鈉振盪則可使不溶於水之 Acidic Saponin 溶解而呈顯泡沫。此水溶液呈泡沫後煮沸之， Protein 的泡沫消失且有絮狀沉澱，而 Saponin 則否；Mucilage 有特殊粘滑性， Tannin 可用味覺輔助，如此可幫助由四種中，做初步的辨別。

Saponin 起泡的強度隨植物的不同而異，而起泡的強弱，並不能代表其含量的多寡，且其持續與泡沫存在的情形，亦無法表示其特性。[1]

d. **與 Ferric chloride test solution 之反應：**

凡含有 Phenolic hydroxy group 的成分存在之水浸液，抑或其他的抽取液，皆可與 $FeCl_3$ T.S. 呈顏色反應，且往往與 Phenolic hydroxy group 數目的多寡，在 Aromatic ring 上位置的不同及其他基團的影響而呈各異的顏色反應。例如一般的 Phenols 與 $FeCl_3$ T.S. 所呈的顏色如表。[2]

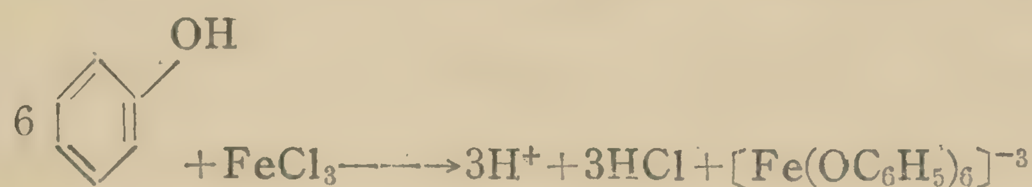


1) 〔許鴻源、歐天賜：臺藥誌， Vol.3 . No.1., 20 (1951)〕。
2) 〔C.O.Wilson, O.Gisvold : Textbook of Org. Med. and Pharma. Chemistry, 4th, 216~217 (1962)〕。

其次，由 $FeCl_3$ T.S. 檢測 Flavonoids 上的 hydroxyl radical 的呈色反應，亦可爲參考：[1]

Skeleton of Flavonoid	OH position	Revelation
	5	Brownish green
	3	Brown
	3, 5-dihydroxy	Deep green
	8, 5-dihydroxy	Unstable
	5, 7	Purple-brown
	5, 6	Green
	3′, 4′	Green
	3′, 4′, 5′	Dark blue
	4,, 6, 7	Noncolor Rx.

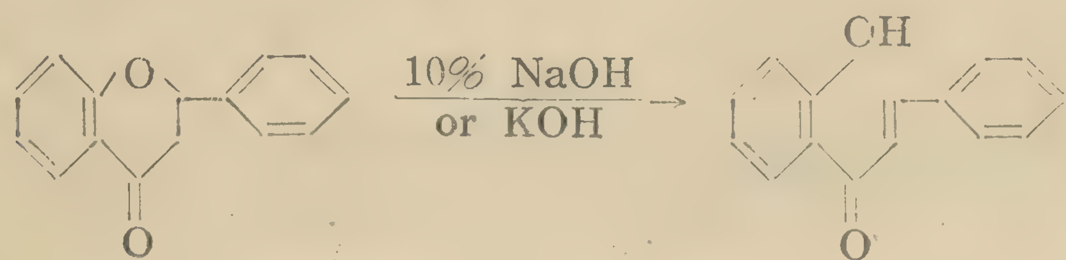
又其反應之 Mechanism 爲：



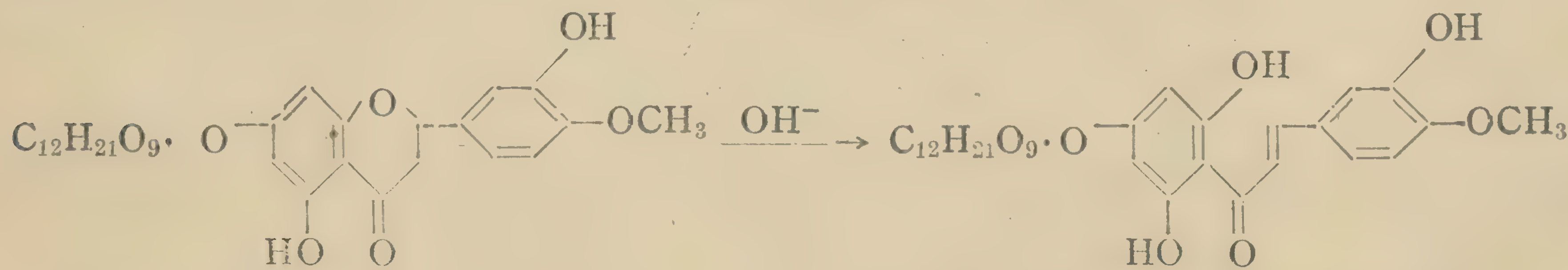
e. 與苛性鹼之反應：

通常於水浸液中，加入數滴10%或 1 *N*- NaOH solution, 即呈顯 reddish brown 到 dark brown 的顏色反應，此表示其中可能含有Phenol series, Oxyanthraquinone series, Tannin series 。其實，化學成分中，對 Weak alkali 往往非常敏感，滴加後非呈色就是變色，故在預試驗的呈色反應來說，其範圍自然比較廣範。

諸如滴加於 Flavone 或其 Glycoside derivatives 上，則生成 2-Oxychalcone 或其 derivatives 的鮮黃色反應，故滴加於水溶液中能生成黃色的，可能其中含有 Flavone 或其 Glycosides。



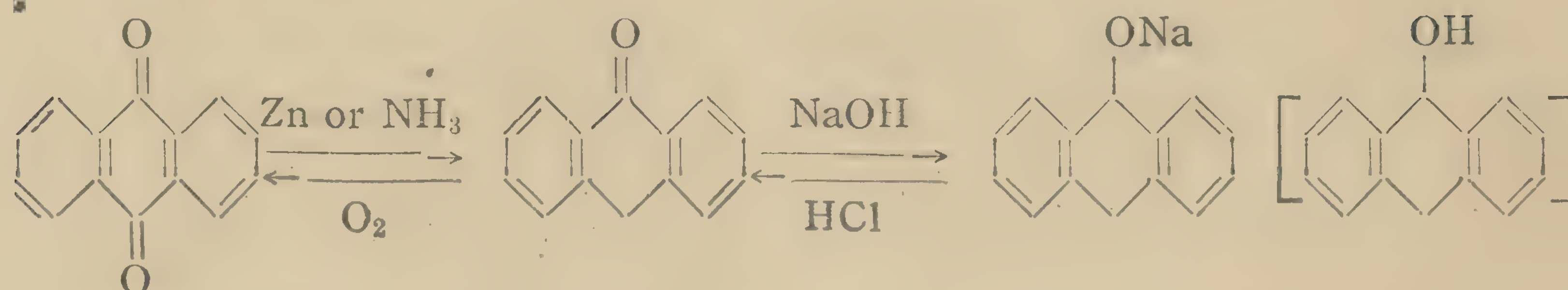
Flavanone (Colorless)　　2-Hydroxychalcone (Yellow)[2]



Hesperidin　　Hesperidin 2-hydroxychalcone[3]

1) 〔水野義久：有機定性分析法，共立，71 (1955)〕。
2) 〔山口一孝：植物成分分析法，上，200 (1957)〕。
3) 〔C.O.Wilson, O.Gisvold: Textbook of Org. Med and Pharm. Chemistry, 707 (1962)〕。

又若滴加後，呈赤色，可能有 Anthraquinone glycoside;



Anthraquinone (Yellow) Anthrone (Colorless) Anthranol (Red)[1]

滴加後如有特殊之惡臭生成，可能含 Amine series. ；滴加後振盪之，有泡沫生成，可能含 Saponin, Organic acid, Protein, Mucilage.。

Reaction of certain natural coloring matters to 10% NaOH.[2]

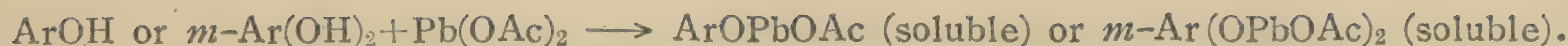
Logwood	Violet to violet blue
Redwood (Brazilwood, Sandalwood Camwood, and Barwood)	No reaction
Anthocyans of red fruit colors	Change to green, dull blue or slate color.
Alkanet	Deep blue
Orchil	Blue
Cochineal	Violet
Annatto	No reaction.
Turmeric	Orange brown
Flavone colors of (Fustic, Quercitron Persian berries)	Bright yellow
Saffron	Remains yellow
Carotene and Xanthophyll	No reaction
Chlorophyll	Brown
Caramel	Little change or Slightly deeper brown.

f. 與鉛鹽溶液之反應：

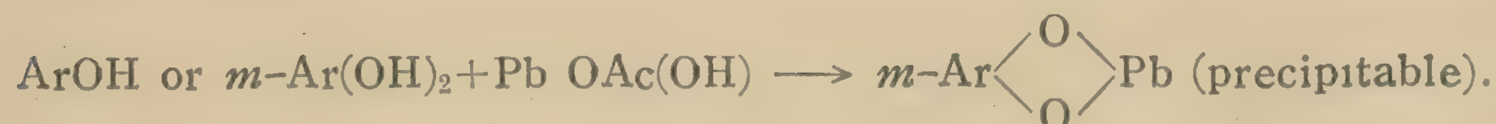
取少量的檢液滴加飽和的醋酸鉛水溶液數滴，有明顯的沉澱生成者（可能為黃色），表示可能含有 Organic acid, Tannin, Protein, Mucilage, Glycoside 存在；待所有的沉澱完全生成後再過濾之，過濾後的濾清液再滴加飽和的鹽基式醋酸鉛 (Basic lead acetate) 水溶液數滴，至中性成弱礆性，倘再有沉澱生成，必然有 Glycoside 等存在。

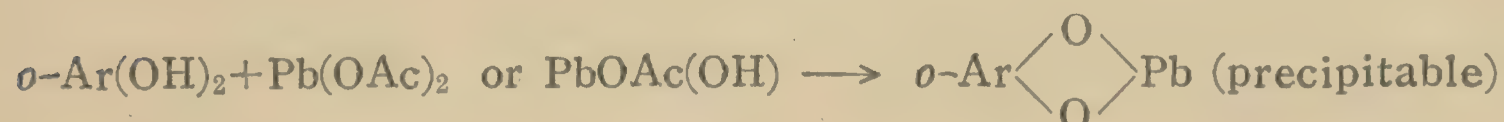
鉛鹽溶液反應的 Mechanism,，是因為化學成分中的 Hydroxyphenol 與鉛離子 Pb^{++} 結合成不溶性的鹽而沉澱下來；可是，其中的 Monohydroxyphenol 通常無法與中性鉛離子結合而沉澱，必須與鹽基式的鉛離子才能結合沉澱，而 Polyhydroxyphenol 則可以。

1) 〔稻垣 勳：植物化學，123 (1962)〕。
2) 〔William Horwitz: Methods of analysis, 10th, 678 (1965)〕。



ArOH or m-Ar$(OH)_2$+$Pb(OAc)_2$ ⟶ ArOPbOAc (soluble) or m-Ar$(OPbOAc)_2$ (soluble).





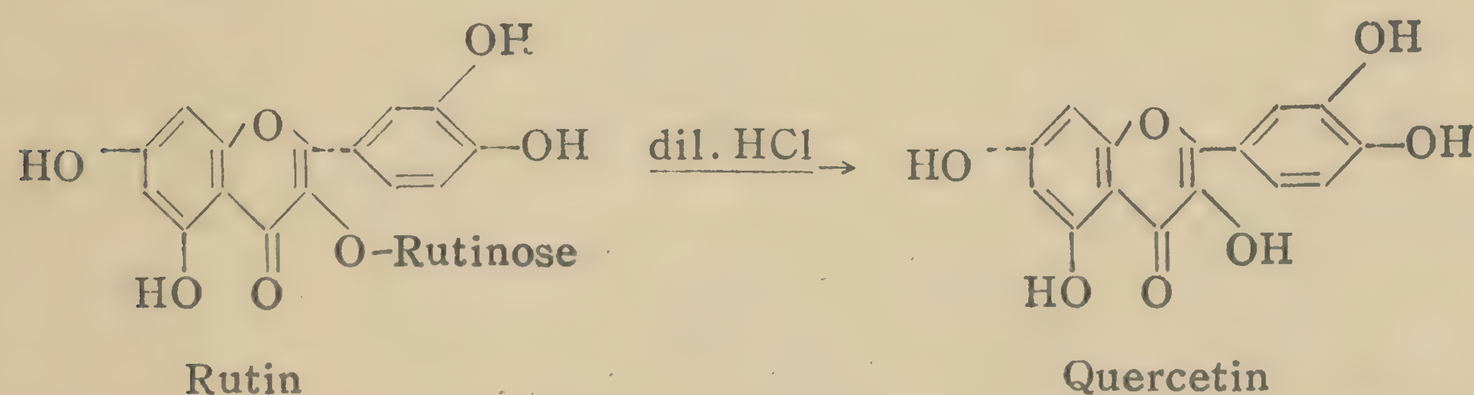
又植物成分中，倘含有 "-SH" group, 如 Protein, ，亦可與醋酸鉛產生沉澱。

g. 與 Fehling Test solution 之反應：

此反應可分兩部份進行，一部份是取檢體直接與 Fehling's T.S. 適量加熱煮沸，如有紅色的 Cu_2O 沉澱生成，則表示有還原性的物質存在，如 Glucose 等之指徵。

$RCHO+2CuO \longrightarrow R.COOH+Cu_2O\downarrow$ (Red) 又在上反應中生成的 Cu_2O ，往往非紅色，而是黃色或棕紅色的沉澱，此是因爲還原已發生但程度較淺，且 Cuprous oxide 的粒子較細，愈細則愈近黃色。[1)]

另一部份是將檢液滴加稀鹽酸加熱後，以稀氫氧化鈉液中和，然後再按上法操作，有同樣的反應，則表示含有被酸分解而產生的還原性物質的成分存在，例如 Diose, Glycosides。



Rutin　　　　Quercetin

h. 與 I_2-KI Test solution 之反應：

取檢液少許滴加 I_2-KI Test solution (Lugol solution) ，如呈藍色，則有澱粉存在。

概因爲澱粉與之作用，生成藍色的 Iodide salt 之故。

i. Cyanogenetic substances 之檢測 (Shönbein method)：

取小燒瓶一支，內裝檢液及 Chloroform 數滴，配以適宜之軟木塞一只，木塞小端之中央割一刀痕，嵌入浸漬苦味酸鹽之濾紙一小條；另取同樣之燒瓶一支，依前述同樣裝置，唯加 Emulsion 少許；而後再取第三隻小燒瓶，除改加少許硫酸而不加Chloroform外，其他裝置均如第一燒瓶。然後將此三隻燒瓶放置廿四小時，或將第一、二兩燒瓶於水浴上加熱，第三燒瓶將木塞放鬆後直接煮沸；經處理後，倘苦味酸鹽試紙上有紅色的呈色反應，則表示含有 Cyanogenetic substances.

如將第一燒瓶於 37°C 時放置數小時，然後略爲加溫，試紙呈紅色，而直接加沸則紅色消失，可知檢液中除了含有Cyanogenetic glycosides外，並含有可分解該Glycoside

1) 〔Hawk, Oser, Summerson· Practical Physiol. Chemistry, 13th, 65 (1954)〕。

之 Enzyme 存在。又本反應所使用的苦味酸鹽溶液，是 1 %苦味酸溶液，趁熱時與10%之結晶碳酸鈉水溶液混合而成的。

2. 酸性水浸液之檢測：

取5% HCl之抽取液，於載玻片或試管內滴加一滴碘液後，再滴入碘化鉀液，如結果不發生沉澱，則必無生物鹼含於其中；試劑可改換 Mayer's test solution 試之。

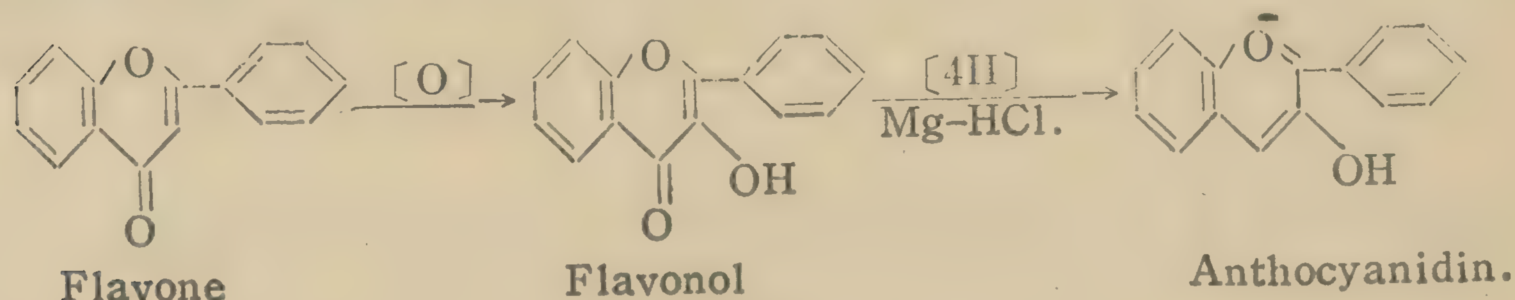
倘若有沉澱產生，則可能含有生物鹼或其他的 Tannin, Mucilage, Glycoside 等。

3. 酒精浸液之檢測：

a. Flavone Test：

取檢液 1c.c. 於試管內，滴加濃鹽酸2～3滴，而後再加鎂帶 (Mg-ribbon) 一小片，如立呈紅色，粉紅色，或有粉紅色的煙霧，則可能含有 Flavonoid 存在。

本反應之 Mechanism 是 Flavonoid 被 Mg-HCl, 或Na-amalgam, 或 $LiAlH_4$ 所還原，而生成紅色的 Anthocyanidin 之類的紅色素之故。



b. Alkaloid Test：

檢測生物鹼的方法甚多，爲求方便統一起見，植物化學上，通常以 Mayer's test 及 Dragendorff's test 進行。

(a) Mayer's Test：

取載少量檢液之 Watch glass 於水浴上烘乾，滴加 3 %之 Acetic acid test solution 並均融之，滴入 Mayer's T.S. ，有白色之沉澱（也可能是灰黃色）者，則可能含有生物鹼。

但在此試驗中， Berberine 之呈色爲黃色， Sanquinarine 之呈色爲紅色。

(b) Dragendorff's Test：

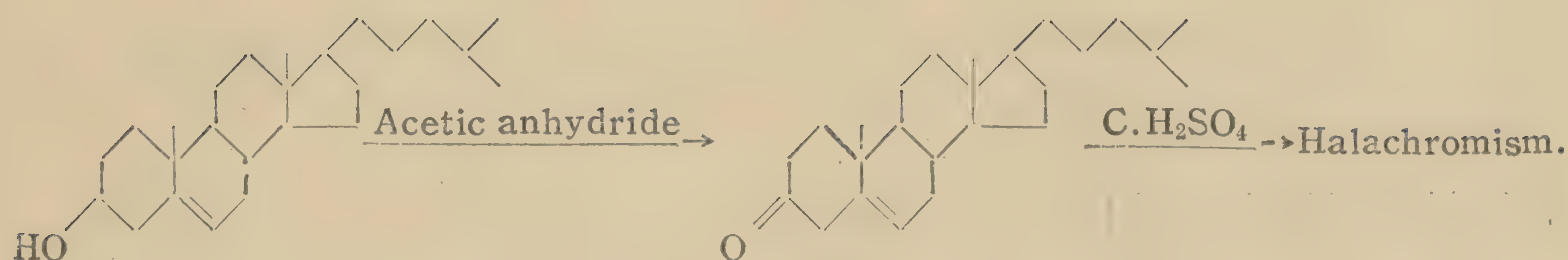
檢液滴於濾紙上待乾後，噴上 Dragendorff T.S.，如有紅色反應，或褐紅色反應，則表示可能含有 Alkaloids。

在本反應中， Atropine 爲黃紅色。

c. Liebermann Burchard's Reaction：

將酒精浸液 (Chloroform or Per. ether extract 皆可) 於蒸發皿上，利用水浴蒸乾後，以無水醋酸 (Acetic anhydride) 均融殘渣，再由蒸發皿邊緣滴濃硫酸，倘顏色由紅色變成紫色，到最終變成藍色，則表示可能含有 Steroid ；倘顏色介於紫色或紅色，則表示可能含有 Triterpenoid。[1]

1) 〔水野義久：有機定性分析，119 (1955)〕



應用 Liebermann Burchard's reacion 亦可檢測 Saponin 的存在與否：以試管裝檢液滴入 Acetic anhydride 0.5ml，待混融後，滴加2～3滴的濃硫酸，則於兩層液接觸面上有下列的呈色反應，則可能有 Saponin 之存在。

Steroid saponin: Violet → light Blue → Green.

Triterpenoid saponin: Red or Violet.

又在此反應中，某些 Triterpenoid 及 Ketone 衍生物，或 Acidic resin, 往往呈黃色反應。

d. Tschugaev Reaction (Tschugajeff reaction)：

倘若某植物中含有 Steroid及Triterpenoid 兩者同時存在時，則由於Liebermann Burchard's reaction 的呈色無法辨認，必須利用 Tschugaev reaction 來進一步檢測。

將檢液溶於無水醋酸，而後與 Acetylchloride 及 $ZnCl_2$ (或直接加入三氯醋酸 Trichloric acetate) 少許共同加熱，則有極敏銳的呈色反應。

當加熱到 60°C 左右，倘有紅色或紫色的反應，則表示含有 Steroid ；否則就不含 Steroid。

當加熱到 110°C 時，倘有紅色或紫色反應，則表示含有 Triterpenoid, 否則則否。

倘若加熱到 110°C 以上，都沒有呈色反應時，表示檢液中卽不含 Steroid 亦不含 Triterpenoid 。倘使在60°C上下及110°C時皆呈色，則可能兩者皆含有。

Tschugaev Rx. 及 Liebermann Burchard's Rx. 在顏色變化過程中，顏色的變化往往不易辨認，可利用 Capillary 來操作，更可以以此法做微量分析。

※ **Reagents of Screening Test solution:**

a. $FeCl_3$ T.S.: $FeCl_3$ 9gm.+H_2O ...... 100ml.

b. 10% NaOH T.S.: NaOH 10gm.+H_2O ...... 100ml.

c. Fehling T.S.: 1. 6.932gm. $CuSO_4$+H_2O ...... 100ml.

2. Sodium Potassium Tartaric 34.6gm.+NaOH 10gm. +H_2O ...... 100ml. (Rochell salt, 使 $Cu(OH)_2$與 Tatrtrate ion 生成易溶於水之 Cupric tartrate ion.)

Solution 1. & 2. are prepared separately and mixed in equal volume at the time of making the test.

d. $Pb(Ac)_2$ T.S.: Lead Acetate 9.5gm.+H_2O ...... 100ml.

Stored in brown color bottle.

e. Mayer's T.S.: 1. $HgCl_2$ 1.358gm.+ H_2O 90ml. } ...... 100ml.
2. KI 5gm.+H_2O 10ml.

f. Dragendorff's T.S.:

(1) Bismuth Subnitrate 0.85gm.+H_2O 40c.c.+Glacial Acetic Acid 10c.c. ...... dissolve.

(2) KI 8gm.+H_2O ...... dissolve.

Solution 1. & 2. are prepared separately and mixed in (1) 5c.c., (2) 5c.c., Glacial Acetic Acid 10c.c. and H_2O 100c.c. at the time of making the test.

Note: H_2O ...... distilled water

※ **Revelutions of Screening test:**[1)]

Abbr.	Reaction And Sest.	Predict Substance
M	Mayer's Reagent	Alkaloid
Na	10% NaOH Solution	Phenol, Flavonol, Oxyquinone
Na	10% NaOH heat	(dissolve) Lactone (dissolve form) Fat Oil
Fh	Fehling's Reagent	Monosaccharide, -CHO, Reducing substance
HCl-Fh	10% HCl Heat, Then Neutralize, +Fehling T. S	Glycoside
Fe	1% $FeCl_3$ Solution	Phenol, Flavone, Tannin Phenolic Carboxylic Acid
α-N	20% α-Naphthol Reagent	Sugar, Glycoside
B	Biuret Reaction	Protein, Polypeptide
Li	Liebermann Burchard's	Terpene, Terpenoid, Steroid, Saponin
P	Alcoholic Picric Acid	Alkaloid, Essential Oil (contain$-CH=CHCH_3$)
Sch	conc. H_2SO_4 Solution	Saponin, Alkaloid
Mg	Mg + Alcoholic HCl	Flavonoid
Br	10% Glacial Acetic Acid	Unsat. Compound.
Ag	5% Alcoholic $AgNO_3$	Organic Acid
Fr	Fröde's Reagent	Alkaloid
Ld	Lead Acetate Solution	Organic Acid, Glycoside, Tannin

三、微 量 昇 華 法

Micro-sublimation :

微量昇華法是應用於植物體中含有富昇華性的化學成分者。利用昇華裝置，將原植物粉碎乾燥後，於昇華裝置中取得微量昇華物，再經鏡檢，觀察其晶形，並試驗其酸鹼反應，溶解度，並利用各種化學反應檢測。

在實驗室中的昇華裝置極爲簡便，如圖1，將檢體研究粉末，置於一 Watch glass 或 Evaporating dish 內，取一張濾紙，用針穿刺許多孔，孔愈細愈多愈好，蓋於其上，再覆蓋另一器皿，將此裝置妥置石棉網上加熱進行。

倘欲得較多量的昇華物，可用圖2、圖3、圖4的方法。

1)〔山口一孝：植物成分分析法（上），7(1958)〕。

但在多種情況下，最好利用眞空昇華法，其裝置如圖5及圖6的 Rosenthaler 氏眞空昇華器。更好的方法如圖7的微量昇華器及8圖的 Tiedemann 氏裝置。

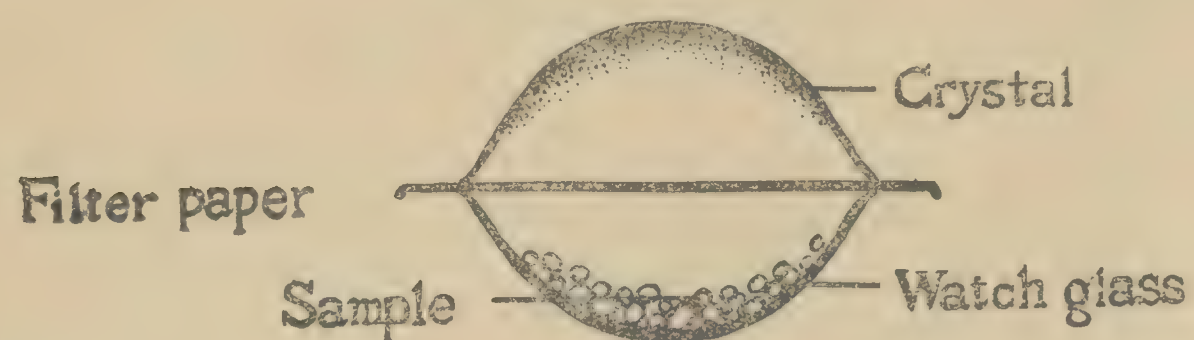


圖 1

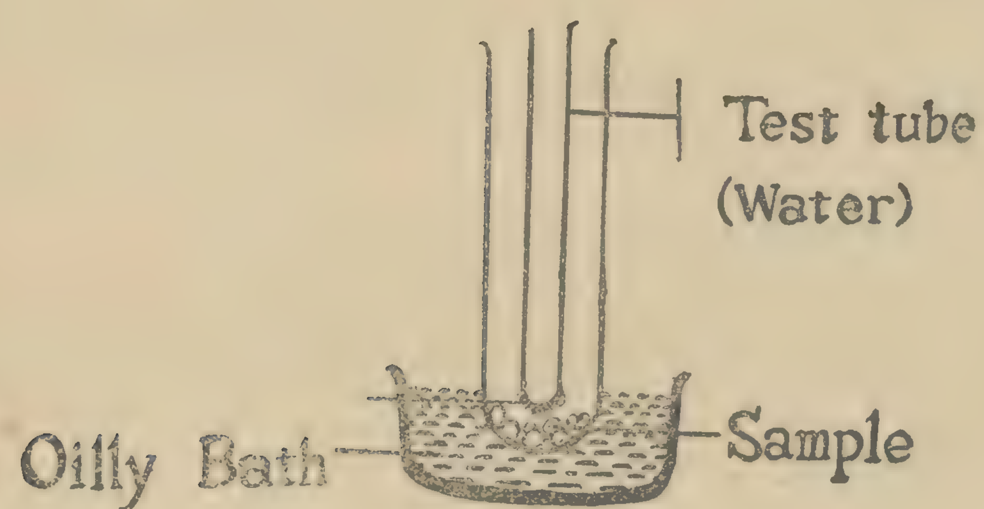


圖 2

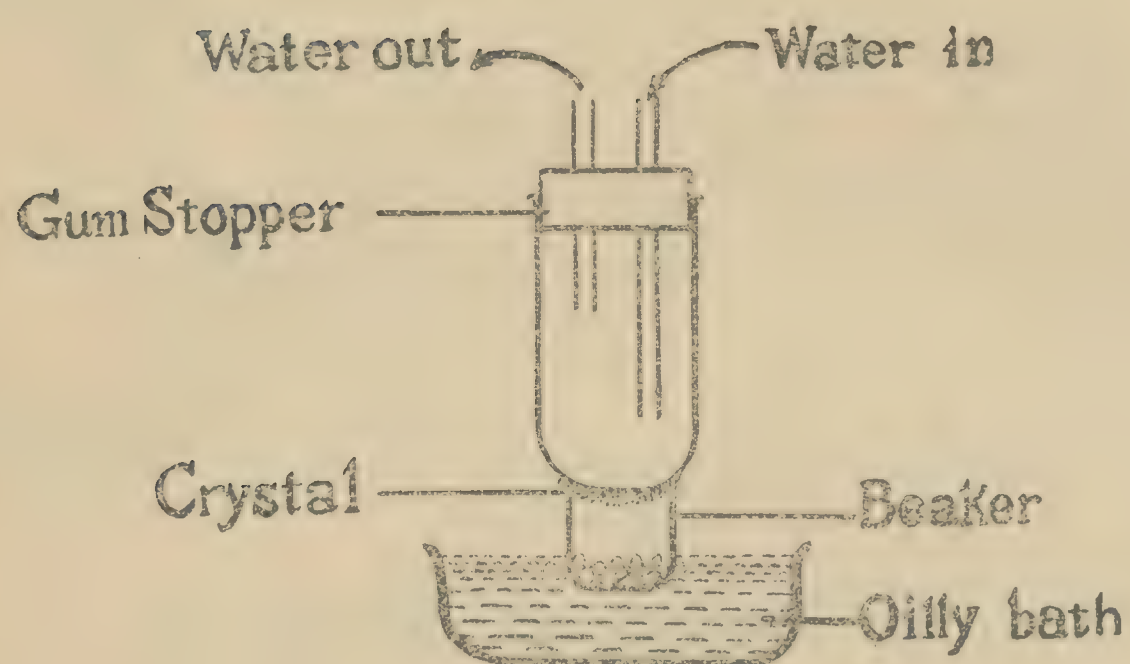


圖 3

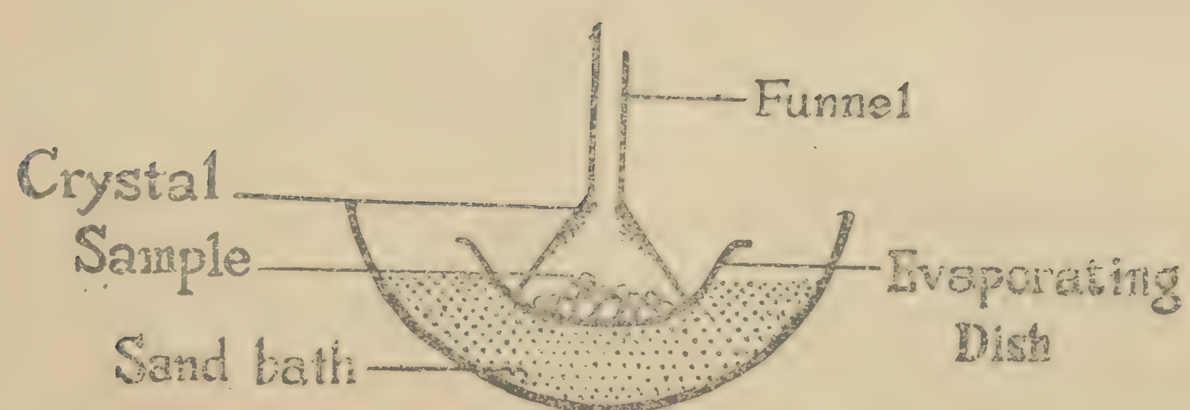


圖 4



圖5　眞空昇華

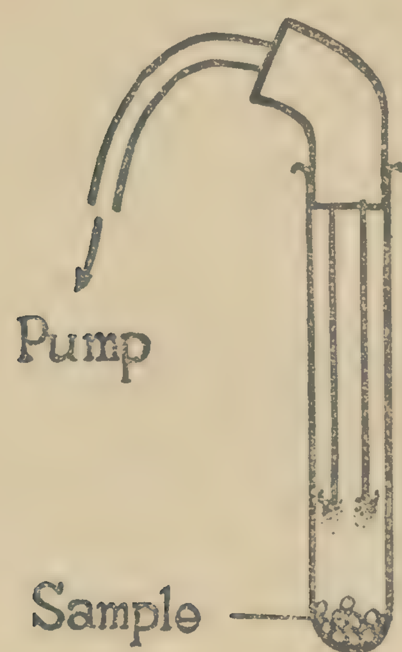


圖6 Rosenthaler 氏眞空昇華器

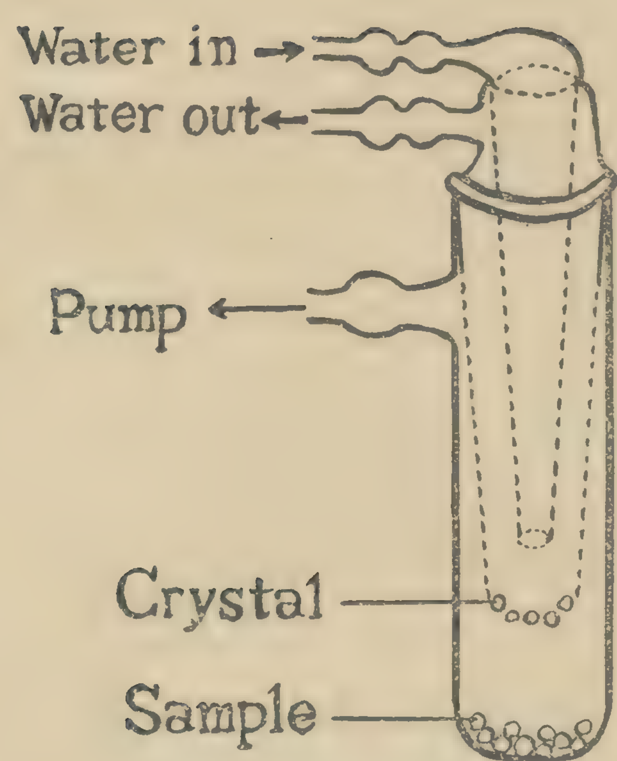


圖7　微量昇華器

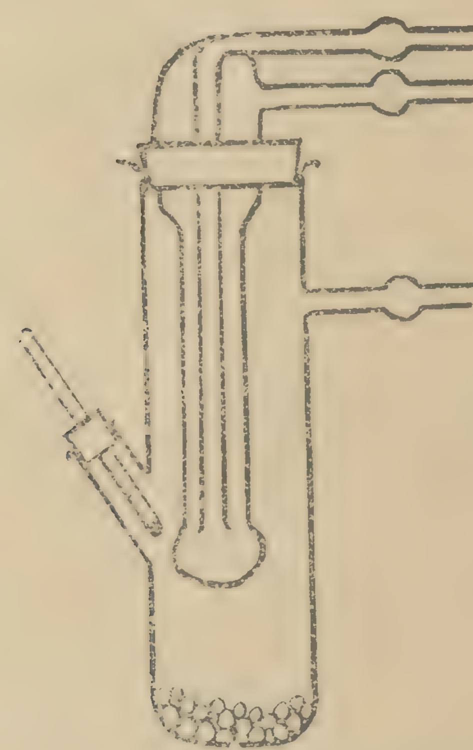


圖8　Tiedemann 氏眞空昇華器

第四節 抽 取
Extraction

一、抽取前的準備

初步洗淨的原植物，置放於室內通風處，時加翻轉讓其自然陰乾；或置放於定溫乾燥箱內，調節適當的溫度，使之乾燥；倘原料不多，可利用紅外線燈 (Red spectrum, Lowest spectrum) 低溫乾燥。

在乾燥過程中，由於有些成分，例如揮發性物質， Essential oil, Terpene oil. 等，於高溫下會散失或破壞分解，故對溫度的調節極爲重要。

因此，於乾燥處理前，必須參考預試驗的結果，考慮植物成分可能的性狀，而後選擇乾燥的方法。

爲了便利抽取，增加抽取表面積，乾燥後之植物，必須經過切片機，粉碎機的細切甚或研磨成細粉。當然，細切粉碎的程度，恒因試料的多寡，抽出速度的快慢，及原植物的性狀等等而定。

除以上的處理外，爲了研究的成功，尚有許多要點，務力求完滿，好比爲抽取 Glycoside ，必須先再處理其可能分解 Glycoside 的酵素，以防其分解。

二、抽取原理：

在未談到如何抽取之前 ，倘能明悉抽取原理，則助益無窮；談到抽取原理 ，也就是抽取力 (Extracted forces) 的問題：

1. 滲透現象 (Osmosis) ：

   植物化學成分分散細胞組織中，植物細胞外壁類似一個半透膜，溶劑因而進入植物試料中，首達浸潤的目的，而後利用任何比滲透壓力大的反壓力，可隨溶液之外流而抽取成分。

2. 擴散現象 (Diffusion) ：

   以往，利用擴散來區別晶體和膠體，因此，認爲植物化學成分中，某些是沒有擴散現象的；可是，今天，我們已經清楚，無論晶體或膠體皆可擴散，只是程度有別，大膠質成分的質點擴散比較緩慢而已。

   抽取中，假藉擴散能力抽取成分，與濃度、溫度，及成分分子之形態有關且極爲密切。

3. 重力 (Gravity) ：

   利用 Gravity Percolator 來 Extract 的方法，就是假藉 Gravity 的原理。

4. 流體靜力 (Hydrostatic) 與粘滯性 (Viscosity) ：

流體靜力對抽取之影響較小，可是粘滯性的效應就極大。

當流體靜力壓 Hydrostatic pressure 與滲透壓 Osmostic pressure 相等時，則滲透停止。因之，在抽取時，倘能使兩者相對差愈大，愈有利加速抽取。

反之，黏滯性愈大，則愈阻止抽取。影響黏滯性最大的的效應是溫度，因此增高溫度，可減低黏滯性的致活能。

毛細管與黏滯性、擴散，及大分子聚合間的關係甚大，皆將於下節中討論。

5. 表面張力 (Surface Tension)：

一物質溶於一液體中，則該液之表面張力非增卽減，因此，表面張力之增減與吸附溶質的量之間，關係密切。因而，在抽取上，表面張力的因素，影響卽深且鉅，尤以在 Polar 及 Non-polar 兩者之間，intraface 的關係。

6. 毛細管吸引力 (Capillary attraction force) 。

三、抽取的方法

1. **冷浸法** (Marceration):

是利用溶媒浸漬研碎的植物，於室溫下反復浸漬，植物組織浸潤後，其化學成分溶解於溶媒中而浸出。其原理最主要爲 Osmosis 及 Diffusion 。

通常每一次浸漬爲期一週至十天，且普通所用之溶媒爲低沸點之 Ether, Pet. ether 等。

在冷浸期中，避免振盪，以防爆炸，假如所用的溶媒爲低沸點的話。

2. **煎浸** (Decoction):

是利用非燃性的溶媒，通常是蒸餾水，直接於烈火下煮沸約十五分鐘。

3. **冲浸** (Infusion):

將植物利用冷蒸餾水浸潤十五分鐘後，以沸蒸餾水冲浸並加蓋待卅分鐘。

4. **燉浸** (Digestion):

Digestion 與 Infusion 不同的地方是：於 40°C～60°C 的溫度間，做長時間的浸漬。

5. **温浸** (Percolation):

利用沸點較高的有機溶媒浸漬十分之一至十分之六容積的試料於容器中，附以 Condenser 於水浴上加溫抽取，反復三次以上。

Percolation 的原理，與 Gravity, Hydrostatic force, Atomospheric pressure, Surface tension 的關係較大。

6. **連續抽取法** (Continuous extraction):

連續抽取法亦卽自動抽取法，利用 Soxhlet apparatus ，朝比奈式循環抽出器，木村式

循環浸出器，連續抽取。通常應用在原料量少的場合。其原理與溫浸法一致，所有的溶媒亦爲有機溶媒。

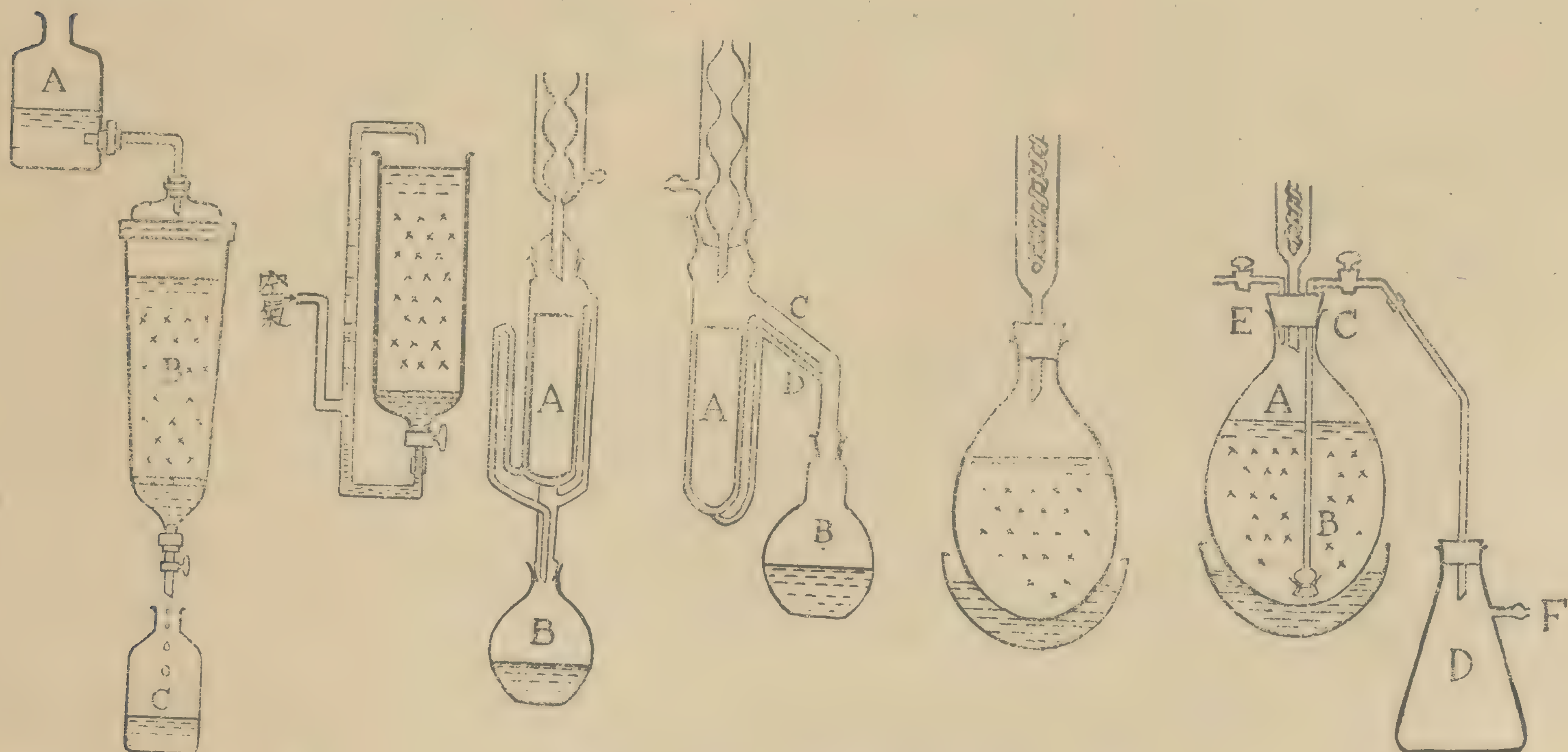


圖9 Percolator　圖10 Airlift percolator　圖11 Soxhlet 抽出器　圖12 木村式循環浸出器　圖13 普通加熱浸出法　圖14 濾過裝置加熱浸出器

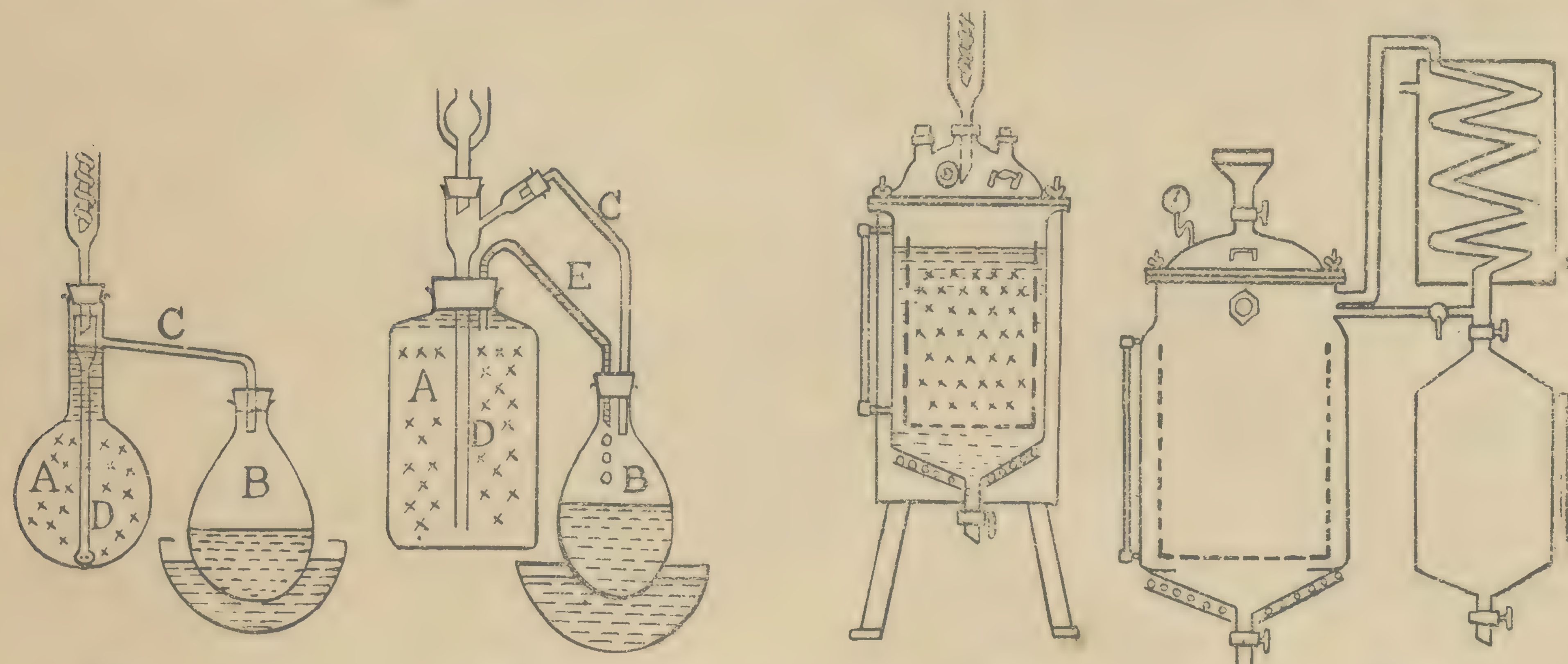


圖15 朝比奈式循環抽出器　圖16 Continuons extractor in large bottle　圖17 大量浸出器　圖18 大量浸出器（溶媒回收裝置）

四、蒸　　餾
Distillation

蒸餾的一般裝置爲 Vaporizing Chamber, Condenser, Receiver 及 Save tube 。在成分研究上，應用蒸餾的場合非常多，並不限於抽取上；所用的各種蒸餾亦隨需要而定，分述於後。

1. 水蒸氣蒸餾 (Steam distillation):

通常應用以抽出如如精油一類的揮發性物質。

水蒸氣蒸餾是利用兩者以上混合物質的沸點與壓力關係：一般不溶於水之液體中，冲入水

蒸氣後，則該物質具在沸點以下的溫度，與水蒸氣一同餾出。

因此，以普通蒸餾方法易起分解的化合物，或則沸點甚高，但於較其沸點爲低的溫度下，亦有相當高蒸氣壓之物，皆可適於水蒸氣蒸餾；水蒸氣壓與物質蒸氣壓之和達到大氣壓時，即分別被餾出來。

2. **同流蒸餾** (Reflux distillation):

與 Soxhlet's 的抽取裝置同。

3. **部份蒸餾** (Fractional distillation):

是利用混合液相的共沸混合 (Azeotropic mixture) ，且共沸點較原沸點爲低，蒸餾時，混合氣體上升之際，倘遇到溫度變化，逐漸降低，沸點較高的遂先一一液化，而分別分餾出來。

4. **減壓蒸餾** (Vaccum distillation):

對於高沸點或於大氣壓下不能沸騰之液體，或高溫下會分解的物質，必須利用減壓蒸餾。減壓蒸餾是利用沸點隨蒸氣壓降低而降低的道理。

5. **乾餾** (Dry distillation, Destructive distillation):

於密閉室中，蒸出揮發性物質的方法，亦即 Carbonization 。通常利用於木材乾餾。

五、抽取終點的決定

由抽取液的色、香、味的濃淺來判定，或利用試藥，試液來檢測蒸餾或抽取後的殘渣，由其反應的強弱來判斷是否已抽取完全。

例如有一原植物的預試驗中，其 Flavone Test (++)，待取後重試，其反應已 (±)，表示其中的 Flavone Substance ，已大略被抽取待盡，亦或綠色植物經抽取後，其第三次抽取液的綠色顯得相當地淺淡，足以表示其有色成分將竭。

六、抽取液的處理

抽取液收集後，最好經過一次趁熱初濾，將外來的塵渣去掉之後，隨靜置的結果，分別經遠心分離 (Centrifugation)，傾注 (Decantation)，蒸發濃縮 (Evaporating Concentration)，蒸餾 (Distillation) ，振出 (Shaking out) ，吸着 (Adsorption) ，沈澱 (Preciptation) ，乾燥 (Dry) 等方法適當處理之。

七、溶媒之選擇

在植物成分抽出上，欲直接知道目的物能溶於何種溶媒，並不簡單，唯有根據溶媒與溶質之間

，相對極性 (Relative polarity) 的關係，做一般性的推測：通常極性物質易溶於極性溶媒，非極性物質易溶於極性小的溶媒。但只是相對的，並非是絕對的。

因此，含極性原子團 (-OH, -COOH) 之數目越多之化合物，易溶於極性大的溶媒 (Water, Methanol)；含極性原子團少的化合物，溶於極性小的溶媒。

第五節　溶　　媒
Solvents

每一分子的內分子能有： Van-der Waal's force 及由 Hydrogen bond, Covalent bond, 及 Dipolar bond 的鍵能 (Bond energies) 。

Van der Waal's force 是當兩原子彼此接近時，兩者之間的一種極微弱的靜電吸引力。當二原子之間的距離更接近時，由於各別原子內之電子的分佈重疊而產生化學鍵。

共價鍵 (Covalent bond) ，是兩原子間共付同量的電子所形成的化學鍵，此種分子的每個原子核間的相吸力 (Attraction affinity) 相等，分子沒有形成極化的傾向；兩原子間的吸引能(Attractive energy) 即弱，則比較容易分離，故由共價鍵結合成的化物，要分離它的斥力也就小，故往往爲低沸點或低融點，富有此種性質的化物，稱爲非極性物 (Non-polar substance)；溶媒則叫非極性溶媒 (Non-polar solvents)，如 Ether, Benzene 等。

某些化物的分子中，含有分離的靜電荷存在，其負電性 (Electronegativity) 比較强，使其分子之帶電性往往不能對稱，不能正常地對等結合，便形成了偶極鍵 (Dipolar bond)。由偶極鍵結合成的分子，其原子核的吸力 (Attractive force) 大，原子與原子間的距離就小，佔有單位質量的空間 (Mass space) 也小，這樣所成的化物，通常爲高沸點，高融點，稱爲極性化物 (Polar substance)，溶媒稱爲極性溶媒 (Polar solvents)，如 Acetone, Pyridine 等。

對於不對稱電荷之測量，即爲偶極矩 (Dipole moment)，分子間正負偶極矩愈大也就愈能極化 (Polarization) 。而與偶極矩最有關係的，就是介電常數 (Dielectric constant)，介電常數係眞空間靜電荷間之靜電電位差與所求介質中靜電電位差之比；因此，對溶媒而言，偶極矩愈大，介電常數也愈大，在溶媒中，靜電荷 (Electrostatic charge) 分離率也愈增高，這就是爲何極性物質 (Electronegativity 大) 易溶於極性溶媒的道理。再則， Dielectric constant 彼此愈接近，也應該愈能混合。又由分子極化的整個組成而言 ； 分子極化是分子內的電子分極 (Electron polarization)，原子分極 (Atom polarization) ，及配位分極 (Orientation polarization) 三者的總合；

$$P_{(\text{molecular polarization})} = P_{E\,(\text{electron p.})} + P_{A\,(\text{atom p.})} + P_{O\,(\text{orient. p.})}$$
$$= P_{D\,(\text{distortion p.})} + P_{O\,(\text{orient. p.})}$$

而前二者，是因電場感應而成的暫時分極 (Distortion polarization)，是不受溫度而影響的。但是，配位分極是由於其自身偶極子 (Dipole) 所生的，隨溫度而變化，當溫度昇高時，影響分子內偶極子的 Random activity，以致於配位分極降低，當溫度無限增高時，配位分極接近於零，致整個分子極化等於暫時分極，在這種理想的，分子極化等於暫時分極的情況時， 即爲 Non-polarity 非極化，因爲電子分極與原子分極，是因感應而起，其正負極電性的中心完全一致，故

處於無極分子 (Nonpolar molecular) 的狀態。

因此，也就是說，唯有來自偶極子 (Dipole) 的配位分極，即使不受電場作用，其中亦存在固定的負正電二個中心，有固定永久的偶極子的存在時，才能極化 (Polarization)。

而偶極子的强度愈大，介電係數愈大的，其配位分極亦隨之增加，總極化也加大，整個分子更趨極化。換句話說，配位分極愈大者，愈接近純極化。但其中也因分子間其他相互的作用而有例外。

例如 Benzene, Tetrachloride, *n*-Hexane 等溶媒，具有對稱構造 (Symmetric structure)，皆無永久的偶極子，也就沒有配位，故皆接近於純非極性溶媒。

Solvents	P_E	P_A	P_O
Water	3.8	5.3	71
Acetone	16		563
Nitrobenzene	37.7	6	316
n-Hexane	29.2	0.7	0
Benzene	28		0
Carbon tetrachloride	28.3	3	0
Carbon disulfide	21.4	0.9	0

Solvents	Boiling point (°C)	Dielectric constant	Dipole moment Electrostatic unites ($\mu \times 10^{18}$)
o-Dinitrobenzene	319	35.7	6.0
Nitrobenzene	209.6		4.19
m-Dinitrobenzene	300-303		3.8
Acetone	56.2	21	2.8
Methyl chloride			1.86
Water	100	80	1.85
Phenol	181.8		1.70
Ethyl alcohol	78.3	25	1.70
Methyl alcohol	64.7	33	1.68
Dichloromethane			1.58
Aniline	184.4	7	1.51
Ammonia			1.49
Ethyl ether	34.5	4.3	1.14
Chlorform	61.2	5	1.05
p-Dinitrobenzene	299		0.3
Methane			0
Benzene	80.1	2.2	0
n-Propyl alcohol	97.3	22	[1]

∴ **Polarity order of Solvents** (non-polarity⟶polarity):
Petroleum ether ⟶ Cyclohexane ⟶ Carbon tetrachloride ⟶ Toluene ⟶ Benzene ⟶ Methylene dichloride ⟶ Chloroform ⟶ Diethyl ether ⟶ Ethyl acetate ⟶ Pyridine ⟶ Acetone ⟶ *n*-Propanol ⟶ Ethyl alcohol ⟶ Methyl alcohol ⟶ Water.

1) 〔Martin and Cook: Remington's practice pharmacy. 11th, 152~153 (1956)〕

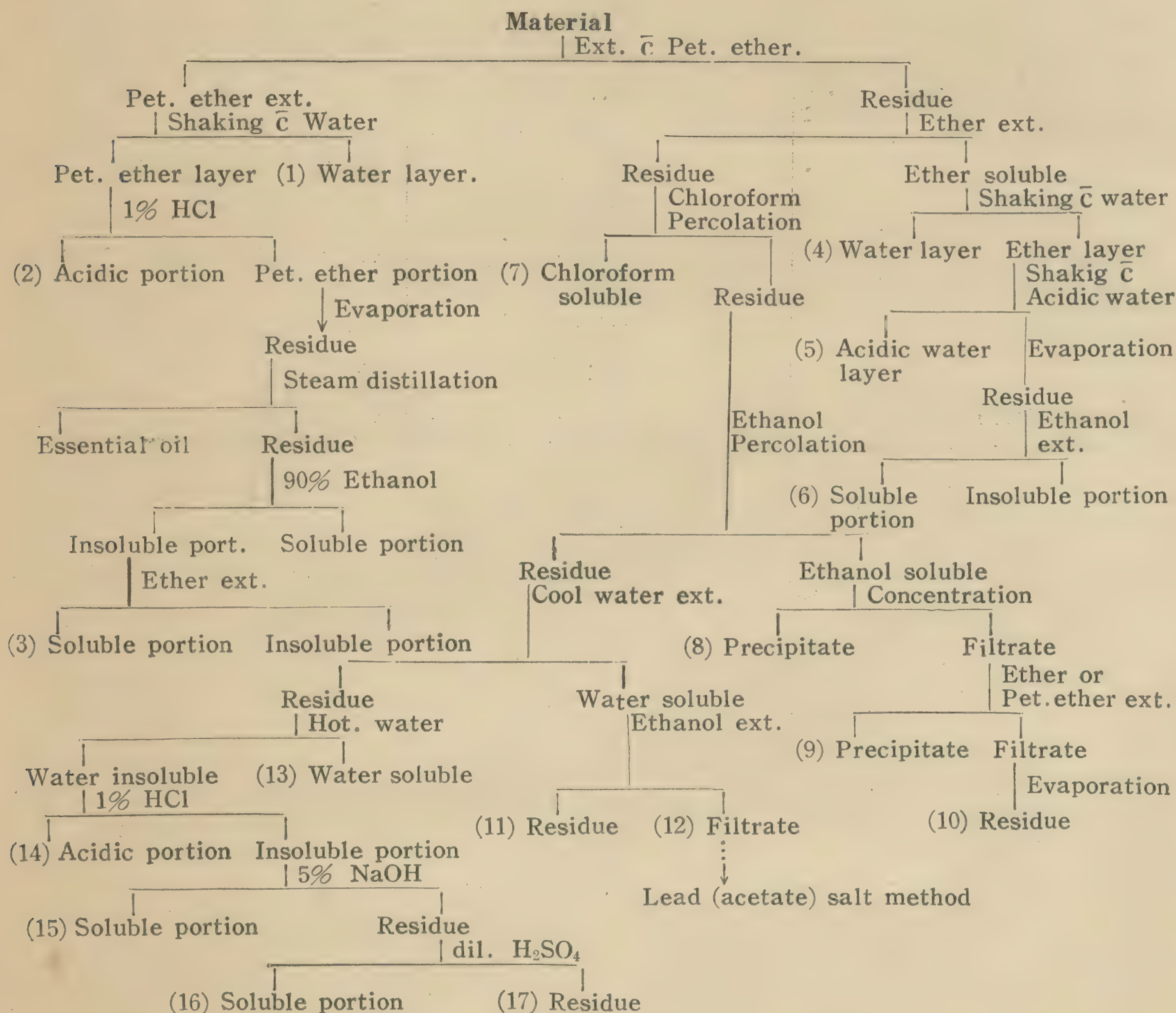
※ 溶媒的沸點與溶解範圍：

Solvents	Boiling point	溶 解 範 圍
Petroleum ether	30°～60°C	狹
Petroleum benzine	60°～90°C	
Hexane	68.8°C	廣
Benzene	80.1°C	
Cyclohexane	80.8°C	
Acetone	56.2°C	
Chloroform	1.2°C	廣
Nitrobenzene	209.6°C	難溶物之特殊溶媒
Methyl alcohol	64.7°C	
Ethyl alcohol	78.3°C	
Carbon tetrachloride	76.7°C	廣
Trichloroethylene	88°C	廣
Pyridine	115.5°C	難溶物之特殊溶媒
Lead acetate	118.1°C	廣
Toluene	110.6°C	特殊溶媒
Phenol	181.8°C	
Ethyl ether	34.5°C	狹
Aniline	184.4°C	特殊溶媒
Carbone disulfide	46.3°C	特殊溶媒

第六節　植物成分系統抽取法

R. Brieger Method[1]

系統抽取法是對植物成分的整面探討，是利用溶媒，由極性溶媒逐一抽取到非極性溶媒，抑或由非極性溶媒逐一抽取到極性溶媒，做有系統的抽取。可是通常均由極性小的溶媒開始向極性大的溶媒抽，這種方法叫 R.Brieger's method。



(1) Water layer: Glycoside及其他 Water soluble substances, Glycoside 可做成 Osazone, Acetate, Benzoate, Benzaldehyde 等衍生物析出。

(2) Acidic portion: Alkaloid, 與酸成鹽而析出。

(3) Soluble portion: Fat, Wax, Phytosterin, Chlorophyll。

(4) Water layer: Tannin substance。

---

1) 〔Klein: Handbuch der Pflanzen Analyse, Bd I, 555 (1931)〕

(5) Acidic water layer: Akaloids。

(6) Soluble portion: Resin, Pigment, Essential oil, Glycoside。

(7) Chloroform soluble: Rubber。

(3) Precipitate: Inorganic salt, Saponin, Sugar; Saponin 可做 Saponin test, Inorganic salt 備灰分試驗，Sugar 用 Fehling's test 分別檢測。

(9) Precipitate: Glycoside (α-Naphtol reaction). Organic salt (灰分試驗)，Tannin ($FeCl_3$ test), Alkaloid (Mayer's test)。

(10) Residue: Salt. Saponin, Sugar。

(11) Residue: Protein, Mucilage, Salt。

(12) Filtrate: Bitter substance, Glycoside。

(13) Water soluble: Starch, Mucilage, Inulin, Pectin, Xylan。

(14) Acidic portion: Alkaloids, Basic substance。

(15) Soluble portion: Protein, Pentosan, Hemicellulose。

(16) Soluble portion: Oxycellulose。

(17) Residue: Cellulose, Lignin。

※ 植物成分系統抽取法之例：

The flower of *Matricaria Chamomilla*

- | Ethyl alcohol
  - → Ethyl alcohol solution
    - ↓ Concentration
    - Ethyl alcohol ext.
      - | Steam distillation
        - → Distillate (1) (**Volatile oil, Umbelliferone-methyl-ether, Fatty acid**).
        - → Aq. solution
          - ↓ Evaporate (Vaccum)
          - Residue
            - | Ether ext.
              - Ether solution
                - | 1% HCl
                  - → Acidic solution (**Alkaloid**)
                  - → Ether solution
                    - | $(NH_4)_2CO_3$ solution
                      - → $(NH_4)_2CO_3$ solution (**Strong acid, Salicylic acid, Caproic acid**)
                      - → Ether solution
                        - | Na_2CO_3 solution
                          - Na_2CO_3 solution (**Weak acid, Apigenin, Umbelliferone, Dihydroxy Coumarin**)
                          - Ether solution
                            - ↓ KOH solution
                            - KOH solution (**Umbelliferone methylether**)
              - Residue
                - | Amyl alcohol
                  - Residue
                    - | PbAc(OH)
                      - p·pt.
                      - filtrate (**Glucosazone, Choline**)
                  - Amyl alcohol solution
                    - ↓ Concentration
                    - Amyl alcohol ext.
                      - ↓ 5% HCl, boiling
                        - → p·pt. (**Apigenin**)
                        - → filtrate (**Glucosazone**)
  - → Residue.
    - | Ext. $\bar{c}$ Pet. ether
      - → Pet. ether solution
        - ↓ Concentration
        - Saponification
          - → Acid. (**Oleic, Linolic Stearic, Palmitic**)
          - → Unsaponicable (**Triacotane, Phytosterol**)
      - → Residue
        - | Ext. $\bar{c}$ Ether
          - Residue (**Phytosterol, Glycoside**)
          - Ether solution
            - | $(NH_4)_2CO_3$ solution
              - $(NH_4)_2CO_3$ solution (**Strong acid**)
              - Ether solution
                - ↓ Na_2CO_3 solution
                  - → Na_2CO_3 solution (**Weak acid, Apigenin**)
                  - → Ether solution
                    - ↓ KOH solution
                    - KOH solution (**Phenol**)

第七節 鉛鹽沈澱法
Lead Salt Method

在預試驗結果，如對醋酸鉛反應呈陽性者，可依本法進行試驗；對於比較親水 (Hydrophilic) 性的化物尤爲適宜。

所用的鉛鹽，往往可以以銅鹽，如碳酸銅、氫氧化銅等替代，可避免醋酸形成之影響。

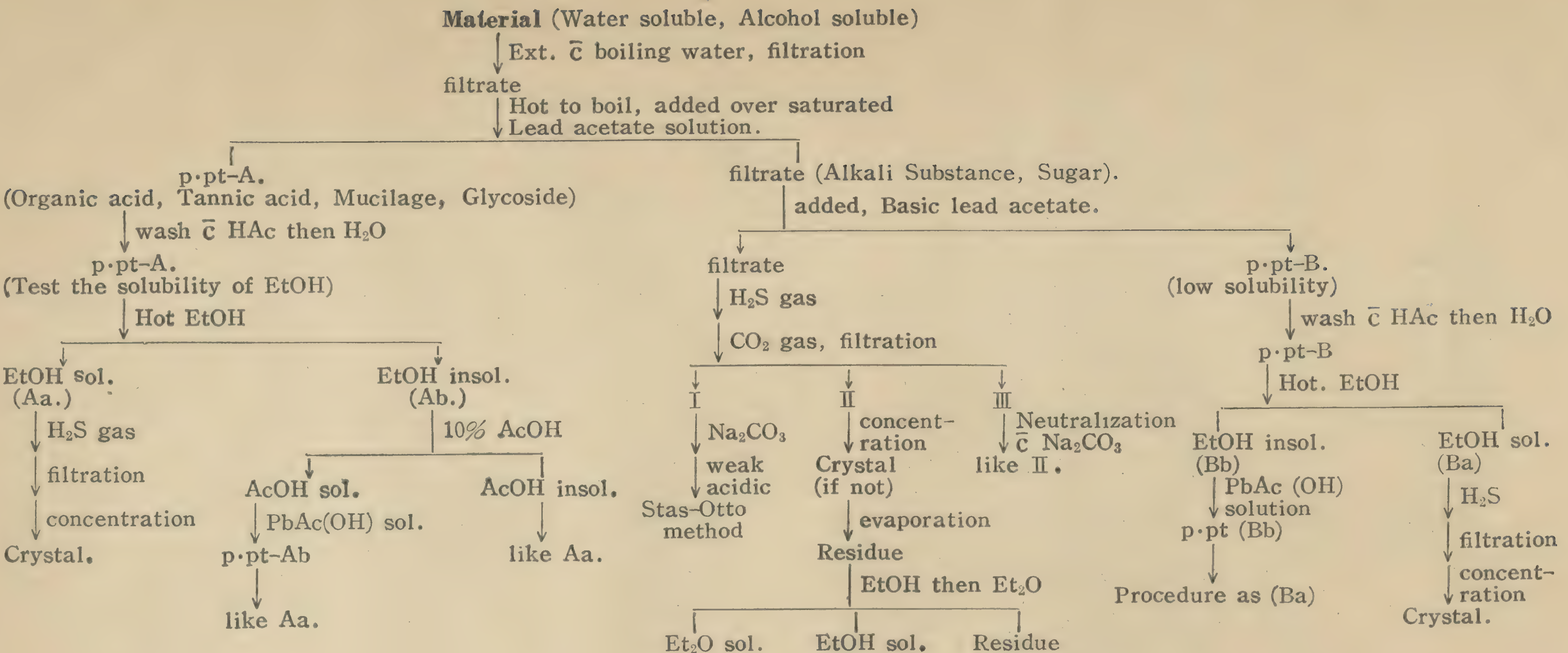
利用本法進行時，以在酒精溶液中進行，其結果較在水溶液者良好。

又醋酸鉛及鹽基式醋酸鉛除作此系統分析之試劑外，尚可作爲澄清劑及脫色劑。[1]

當要去鉛時，可以以10% H_2SO_4 代替 H_2S gas，以避免 H_2S gas 之影響。倘若必定要利用鉛鹽時，亦可以以 $Pb(OH)_2$ 及 $PbCO_3$ 分別代替 $Pb(Ac)_2$ 及 $PbAc(OH)$。

---

1) 〔L. Rosenthaler 原著，金明儒譯：藥用植物之化學成分研究法，14 (1960)〕

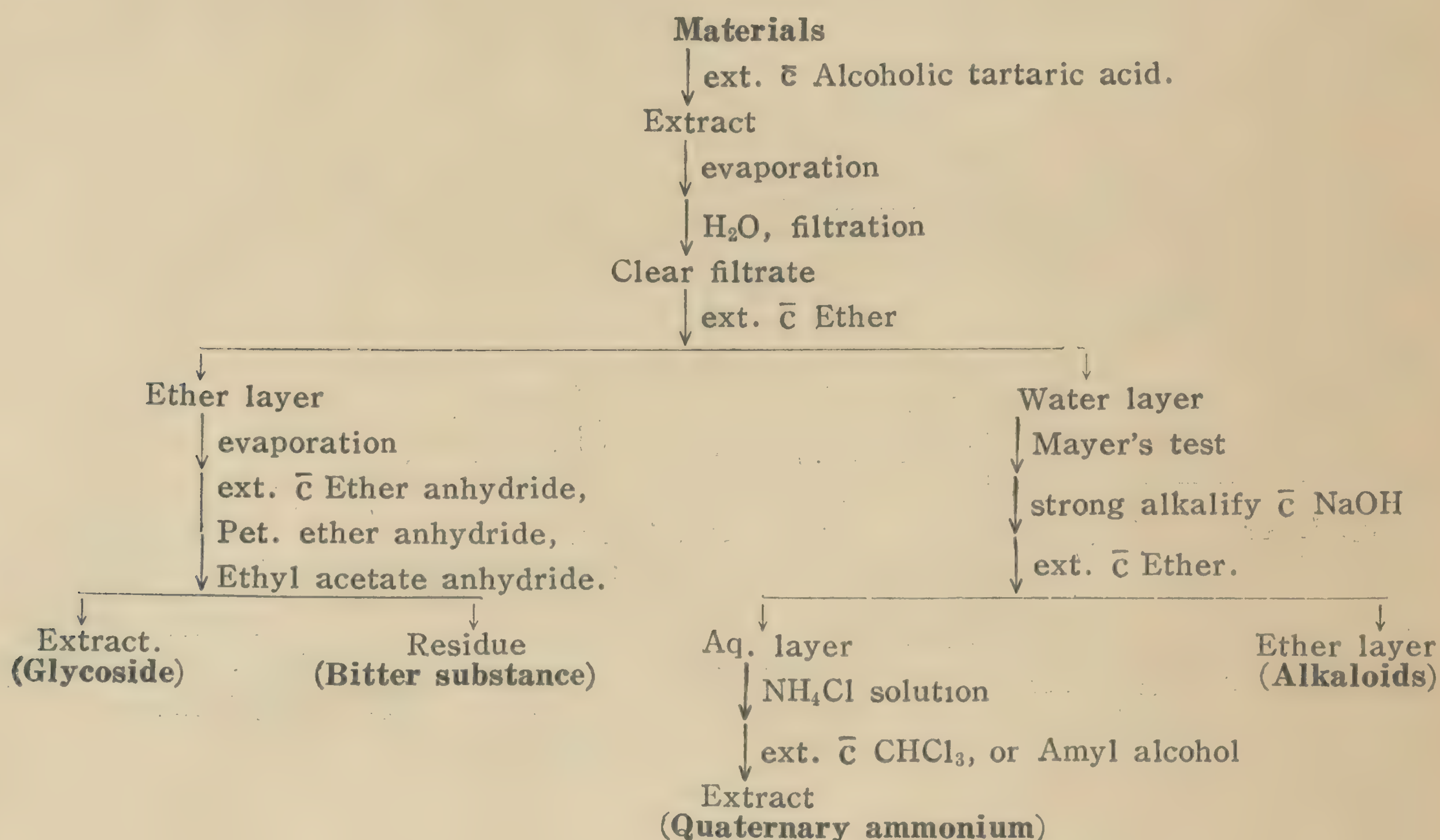


Material (Water soluble, Alcohol soluble)
Ext. c̄ boiling water, filtration
filtrate
Hot to boil, added over saturated
Lead acetate solution.
p·pt-A.
(Organic acid, Tannic acid, Mucilage, Glycoside)
wash c̄ HAc then H_2O
p·pt-A.
(Test the solubility of EtOH)
Hot EtOH
EtOH sol.
(Aa.)
H_2S gas
filtration
concentration
Crystal.
EtOH insol.
(Ab.)
10% AcOH
AcOH sol.
PbAc(OH) sol.
p·pt-Ab
like Aa.
AcOH insol.
like Aa.
filtrate (Alkali Substance, Sugar).
added, Basic lead acetate.
filtrate
H_2S gas
CO_2 gas, filtration
I
Na_2CO_3
weak
acidic
Stas-Otto
method
II
concent-
ration
Crystal
(if not)
evaporation
Residue
EtOH then Et_2O
Et_2O sol.
EtOH sol.
Residue
III
Neutralization
c̄ Na_2CO_3
like II.
p·pt-B.
(low solubility)
wash c̄ HAc then H_2O
p·pt-B
Hot. EtOH
EtOH insol.
(Bb)
PbAc (OH)
solution
p·pt (Bb)
Procedure as (Ba)
EtOH sol.
(Ba)
H_2S
filtration
concent-
ration
Crystal.

第八節　Stas Otto 氏系統研究法[1]

Stas Otto 氏系統抽取法，是針對多數的 Glycoside 及 Bitter substance 均可溶於酒精及水，且可以自其溶液中以 Ether 等其他不溶於水的有機溶媒抽出；Alkaloid 的酒石酸鹽均可溶於酒精及水，但其酸性水溶液則不能被 Ether 及其他有機溶媒抽取，若將其加鹼分解變成游離之生物鹼時，則可溶於此等溶媒。

換句話，Stas Otto 氏法，是根據以上的特質，針對部份生物鹼，配醣體，及苦味質的抽取法。故對於檢測生物鹼之 Mayer's test, Dragendorff's test；檢測配醣體之 α-Naphthol reaction, Osazone test, Fehling's test, Bourquelot test 等，在本試驗中皆可隨時加以適當的運用。



1) 〔L. Rosenthaler 原著，金明編譯：藥用植物之化學成分研究法，10 (1960)；宮道悅男：最新植物成分研究法，124 (1962)〕。

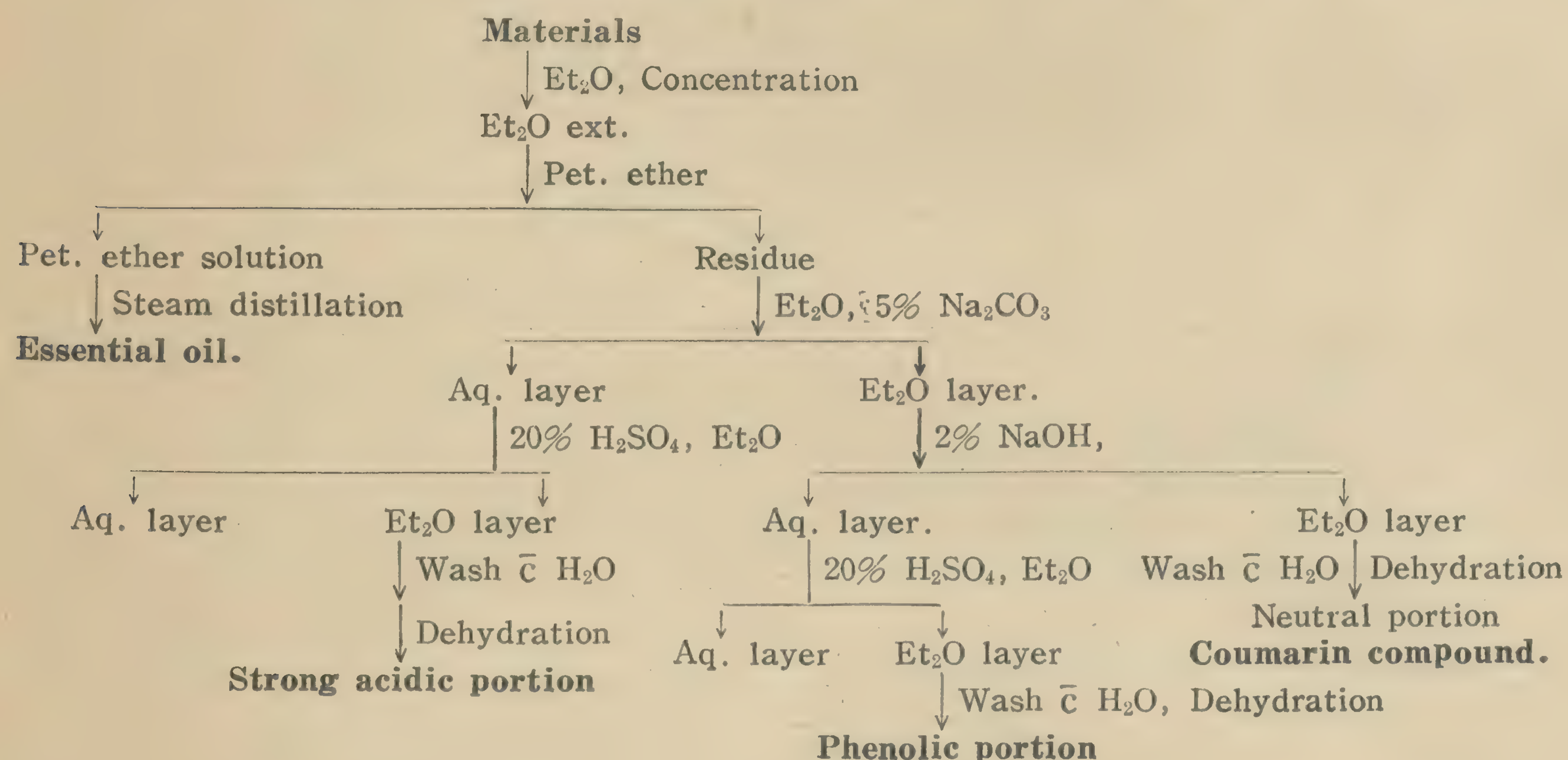
第九節 特殊成分之抽取法

以上已簡述植物成分系統抽取法，鉛鹽法， Stas-Otto 氏抽取法。

可是植物成分之抽取，一般經過預試驗，初步確定其成分之後，馬上針對其特殊成分進行抽取，很少採用上述系統的抽取法。玆將植物特殊成分的一般抽取法簡示如下：

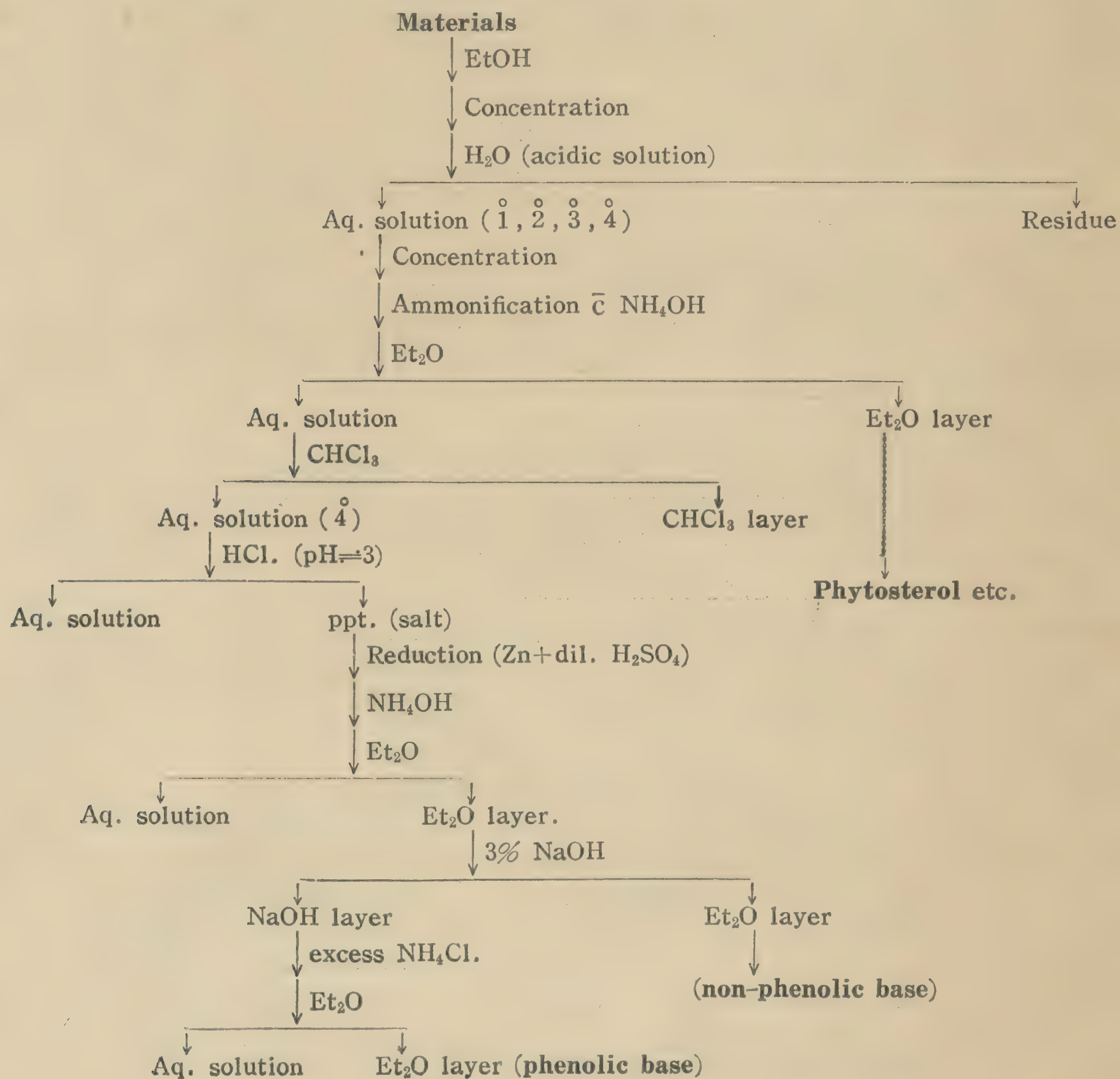
一、香豆素的抽取
Extraction of Coumarin Compounds

Coumarin compound 通常爲中性化物，且易溶於 Ether 不溶於 Pet. ether 及 Water。



二、生物鹼的抽取
Extraction of Alkaloids

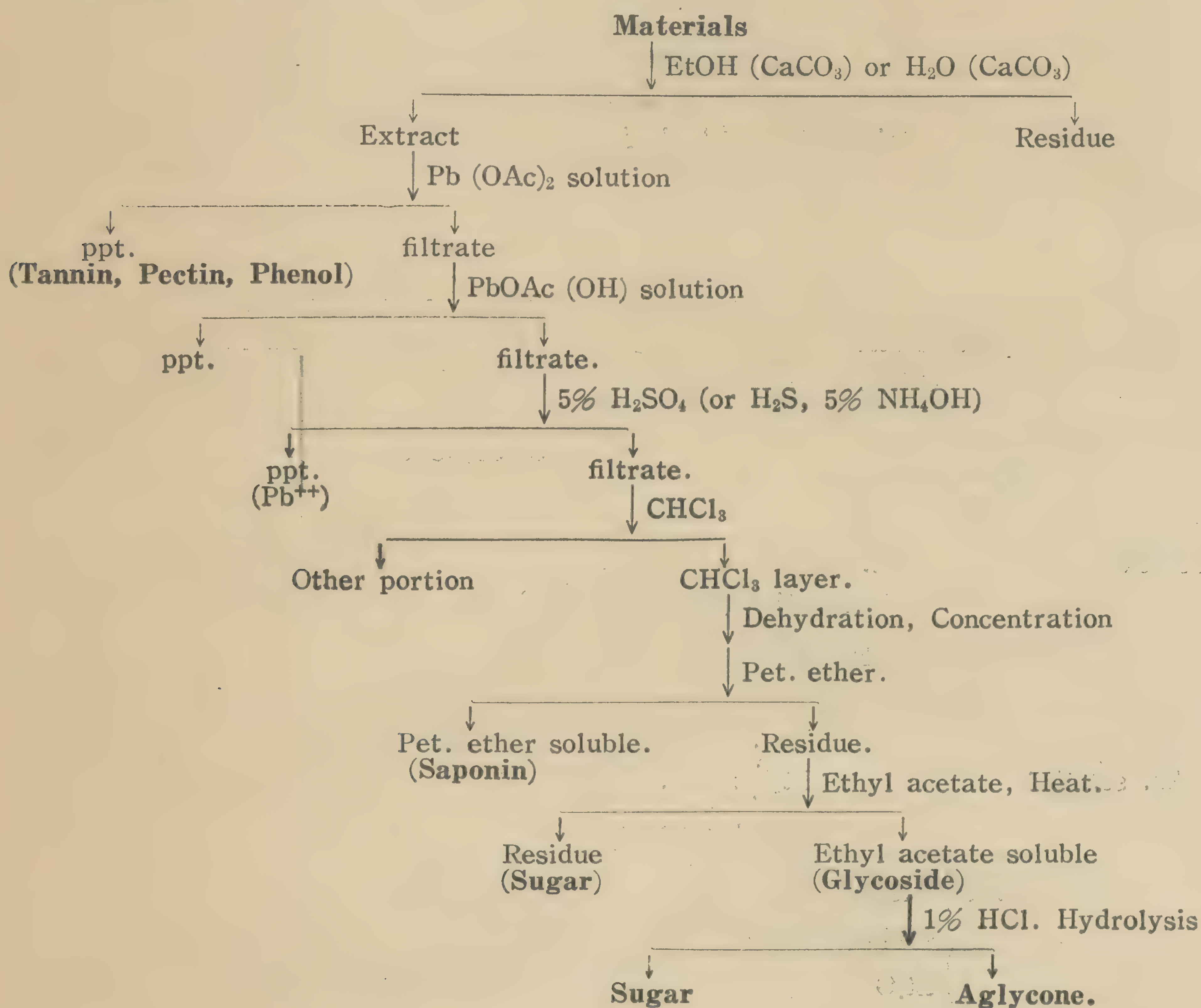
Alkaloids 是一種 alkaline substance ；通常可以用乙醚、酒精、水、酸性溶劑或鹼性溶劑抽取。可是除了少數場合外，通常不用中性溶劑。



三、配醣體的抽取
Extraction of Glycosides

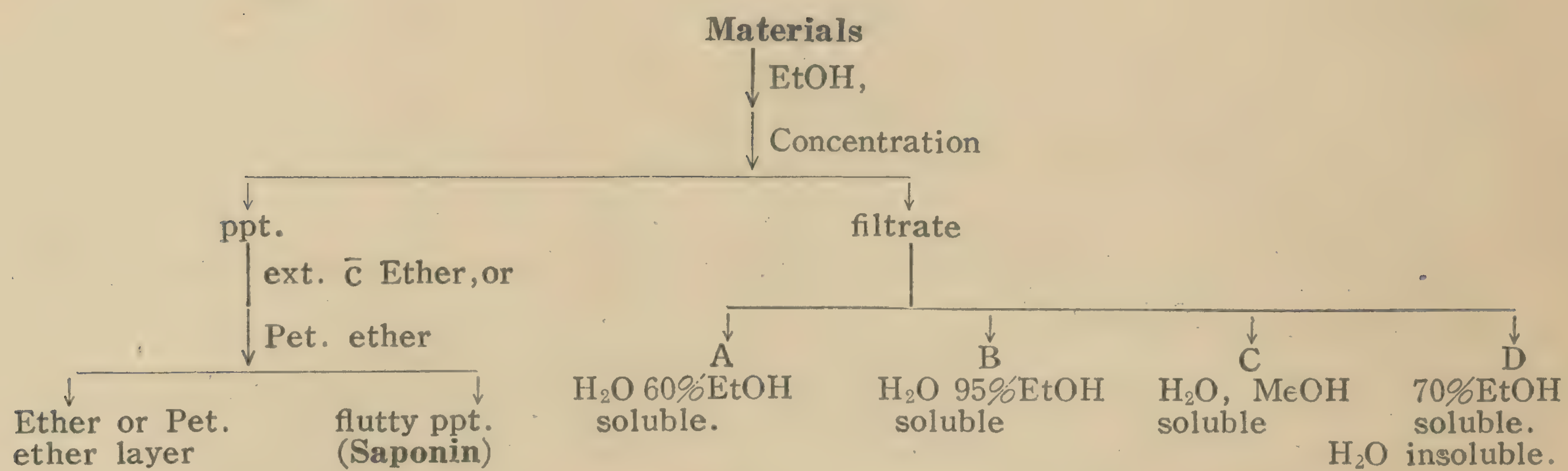
配醣體的抽取前，要注意其酵素之並存而被分解之慮，故於抽取時，必須選擇溫浸法破壞其酵素，抑或以酒精性醋酸鉛處理之。

通常抽取配醣體，多係應用水或酒精爲溶劑。又爲防有機酸之破壞，於抽取劑中往往加入磷酸鈣，氫氧化鈣，碳酸鈣等弱鹼性物。

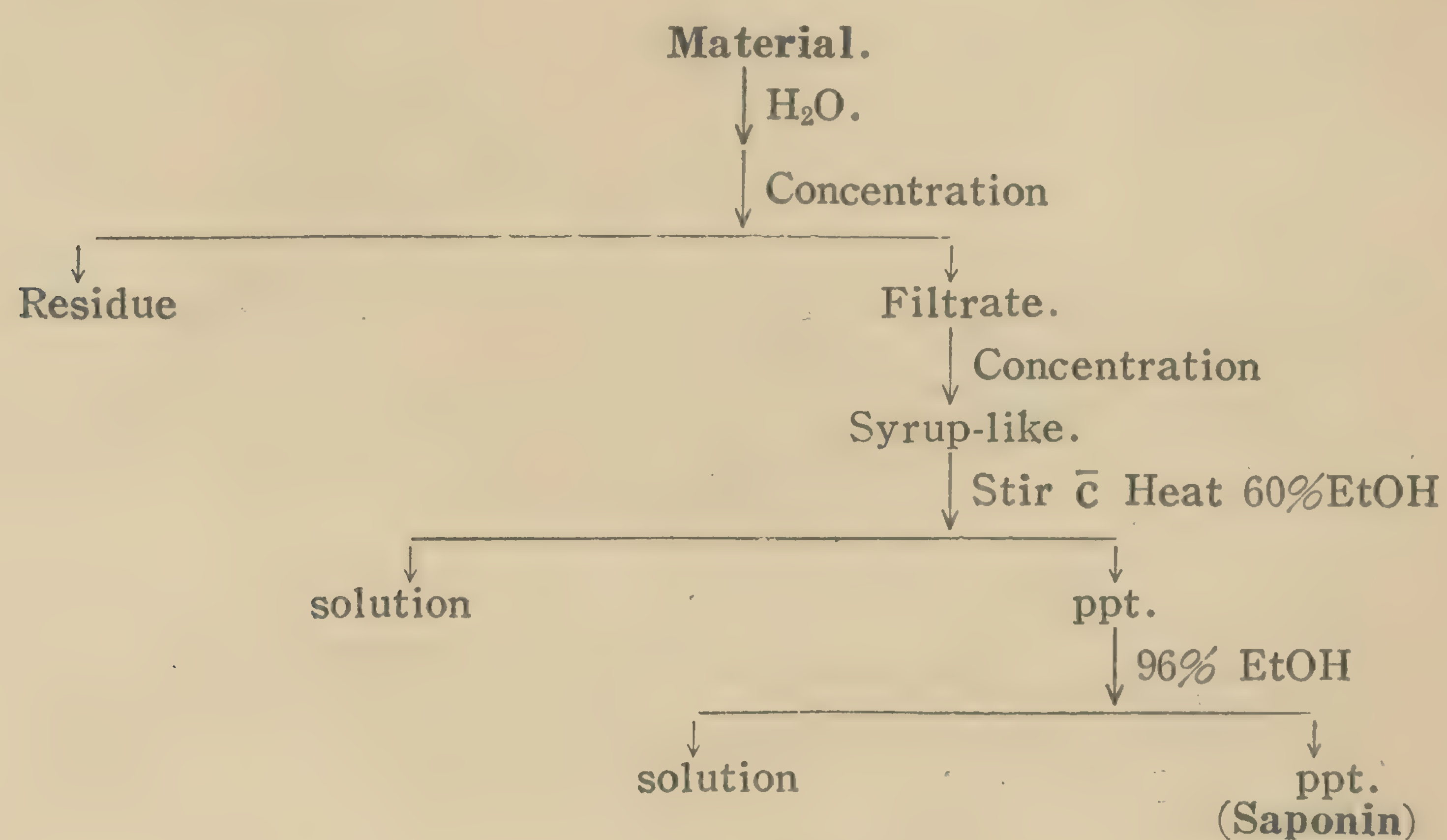


四、皂素的抽取
Extraction of Saponins

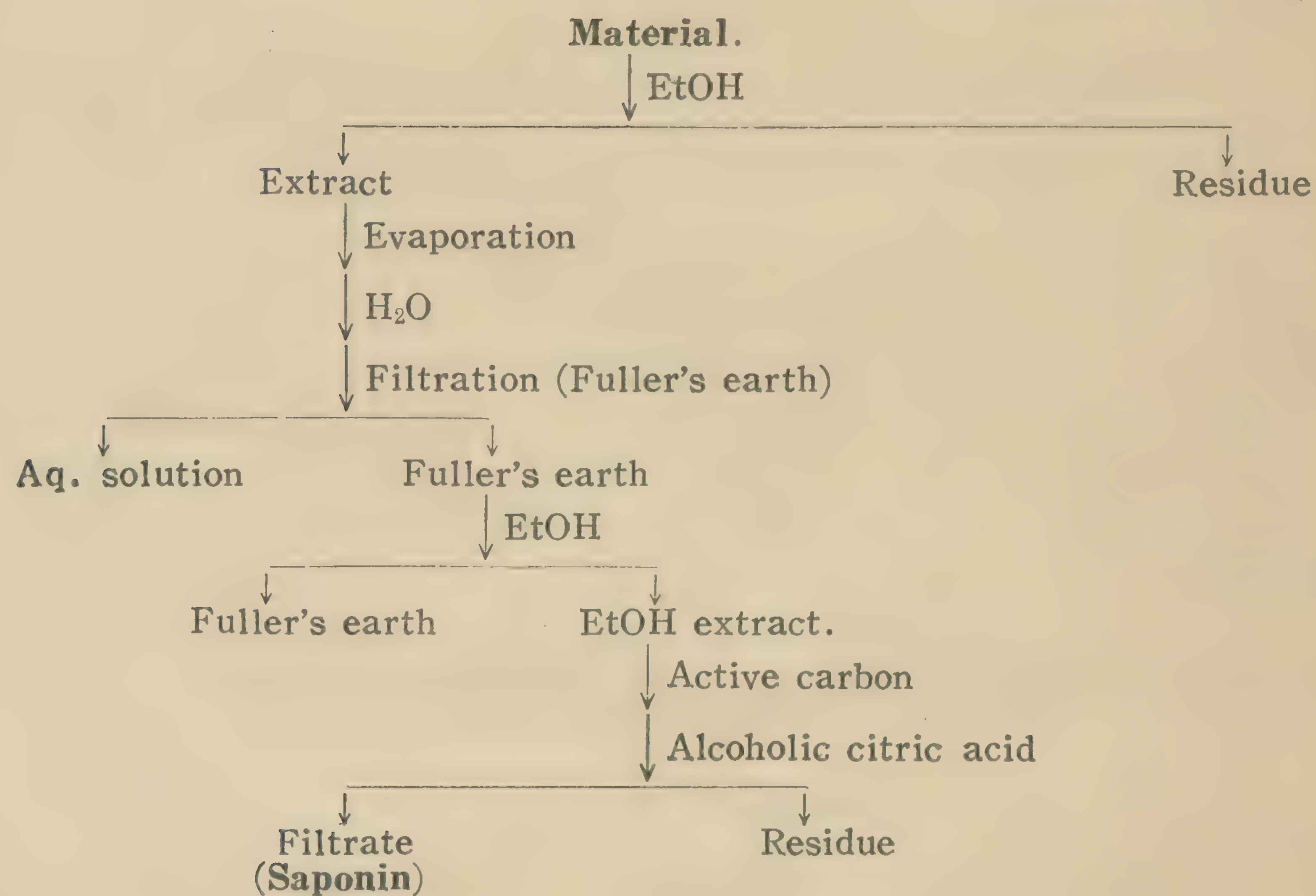
廣義而言， Saponins 是屬於 Glycosides 的一類，因其衍生物中性質各異，故比較沒有系統性的抽取法，且其很容易與其他的鞣酸，鹽及糖類等混溶。亦易被吸附力較強的脫水劑等所吸附；因此，於 Saponin 的抽取上，往往極爲簡單，也極爲棘手。


Materials
EtOH,
Concentration
ppt.
filtrate
ext. c̄ Ether, or
Pet. ether
Ether or Pet. ether layer
flutty ppt. (Saponin)
A
H_2O 60%EtOH soluble.
B
H_2O 95%EtOH soluble
C
H_2O, MeOH soluble
D
70%EtOH soluble.
H_2O insoluble.

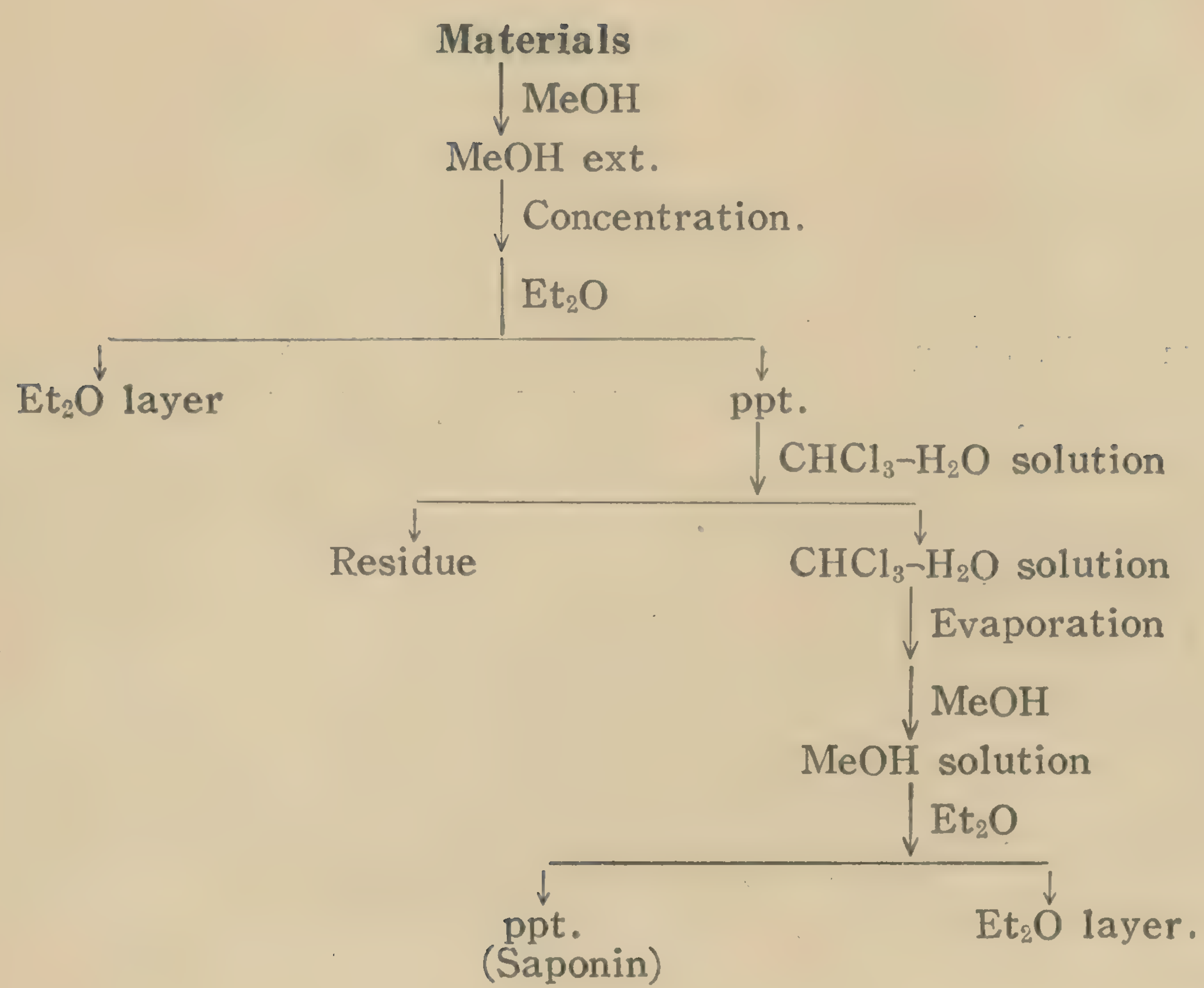
A.


Material.
H_2O.
Concentration
Residue
Filtrate.
Concentration
Syrup-like.
Stir c̄ Heat 60%EtOH
solution
ppt.
96% EtOH
solution
ppt. (Saponin)

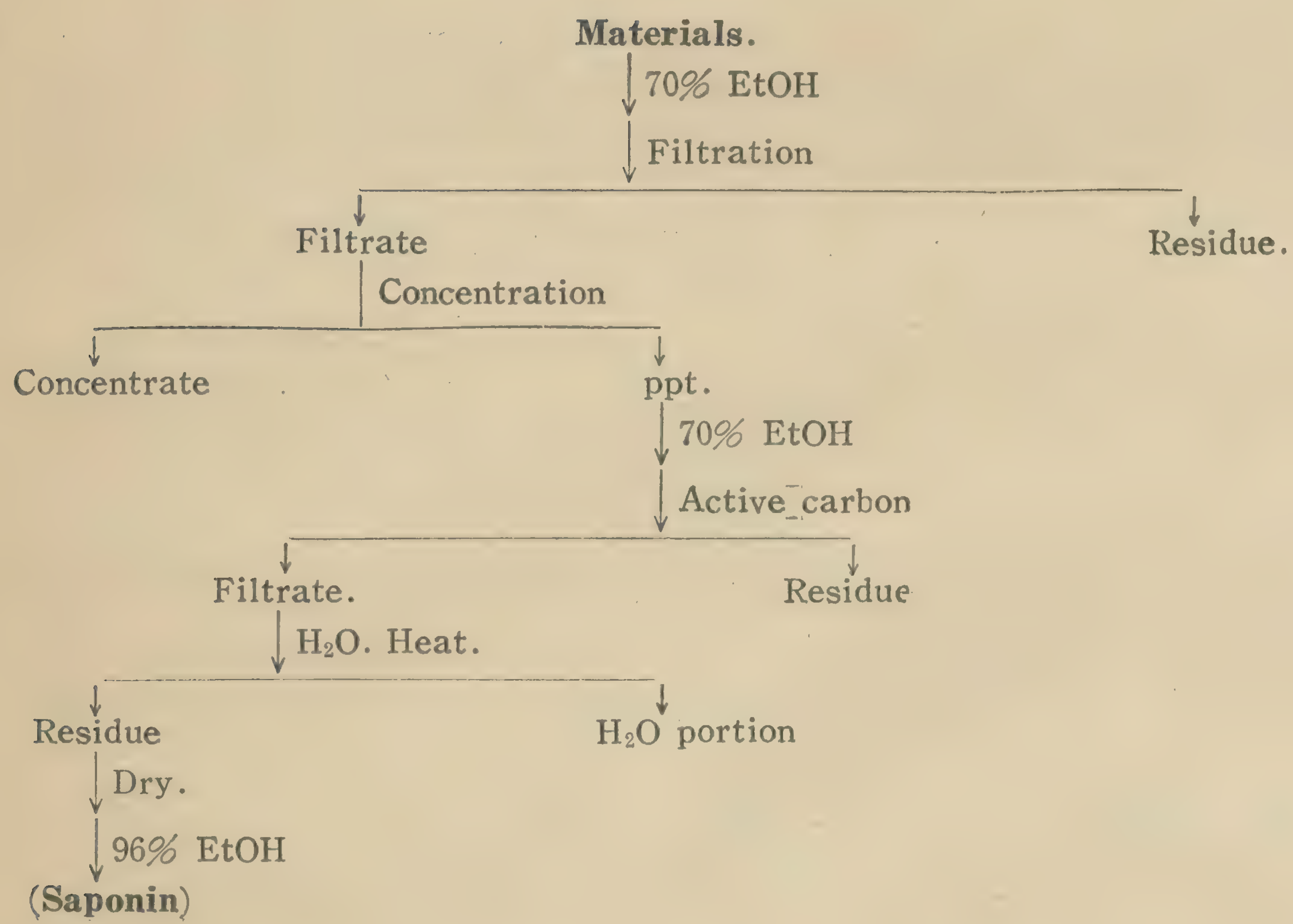
B.


Material.
EtOH
Extract
Residue
Evaporation
H_2O
Filtration (Fuller's earth)
Aq. solution
Fuller's earth
EtOH
Fuller's earth
EtOH extract.
Active carbon
Alcoholic citric acid
Filtrate (Saponin)
Residue

C.


Materials
MeOH
MeOH ext.
Concentration.
Et₂O
Et₂O layer
ppt.
CHCl₃-H₂O solution
Residue
CHCl₃-H₂O solution
Evaporation
MeOH
MeOH solution
Et₂O
ppt.
(Saponin)
Et₂O layer.

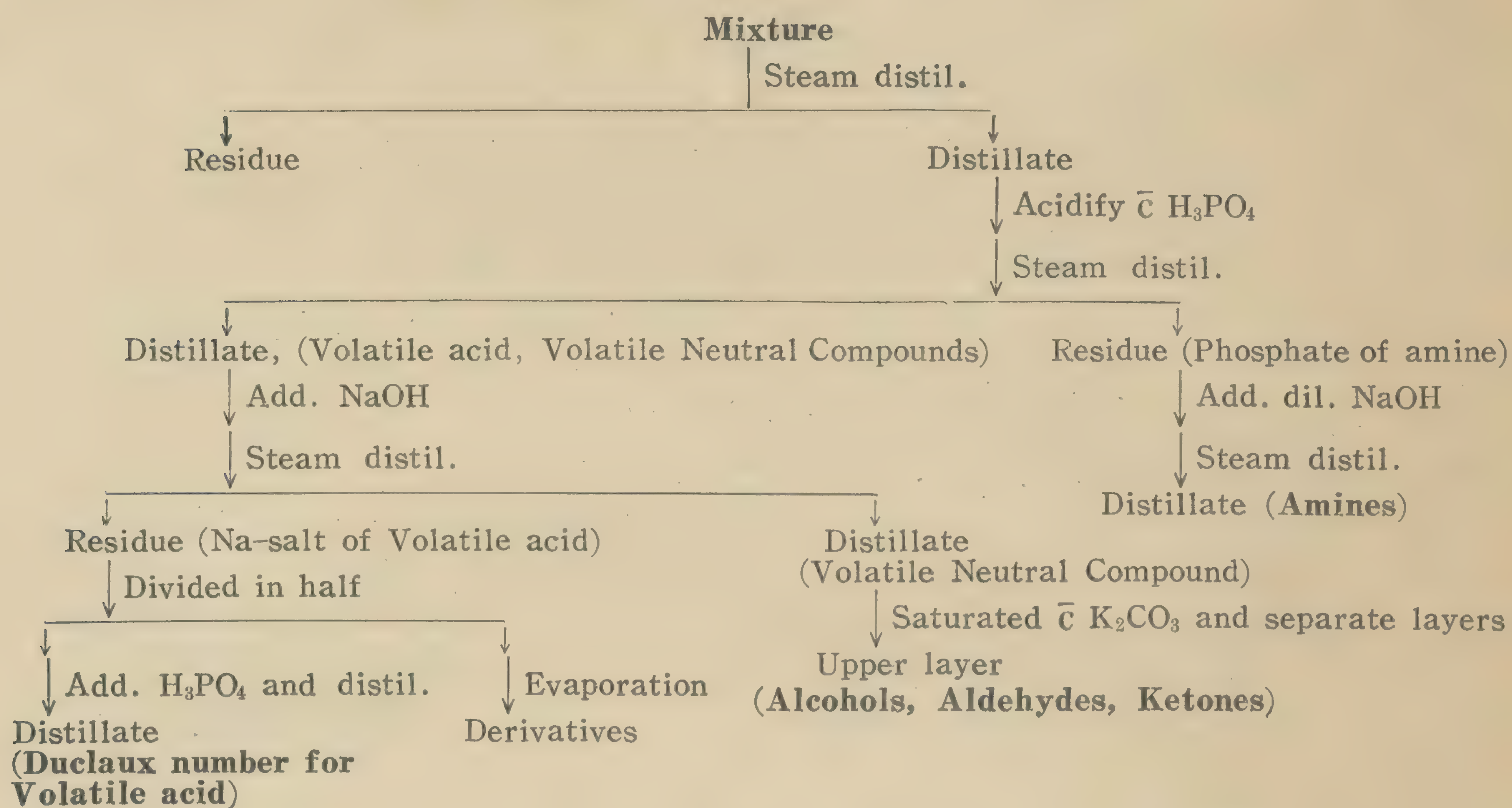
D.


Materials.
70% EtOH
Filtration
Filtrate
Residue.
Concentration
Concentrate
ppt.
70% EtOH
Active carbon
Filtrate.
Residue
H₂O. Heat.
Residue
H₂O portion
Dry.
96% EtOH
(Saponin)

第十節　分　　　離
Separation

植物化學成分的分離法甚多，且因需置宜；例如蒸餾法已於上節說明， Chromatography, Gas chromatography, Counter-Current distribution, Electrophoresis 等皆將於下節介紹，本節中略談雙相混合 (Binary Mixtures) 的分離法。

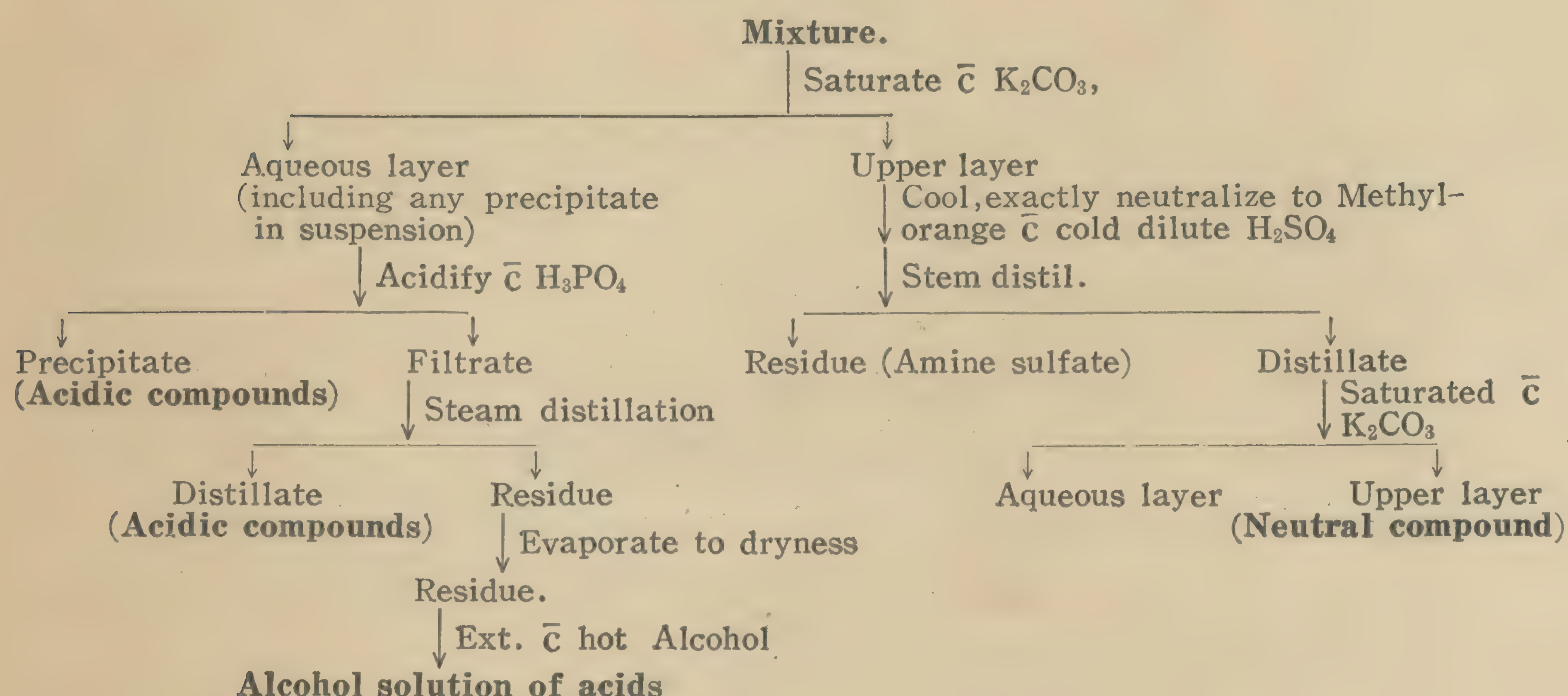
一、水溶性混合物的分離
Separation of the Mixture of Water-soluble Compounds [1]



1) 〔Shriner, Fuson, Curtin: The systematic identification of organic compounds, 99 (1964)〕

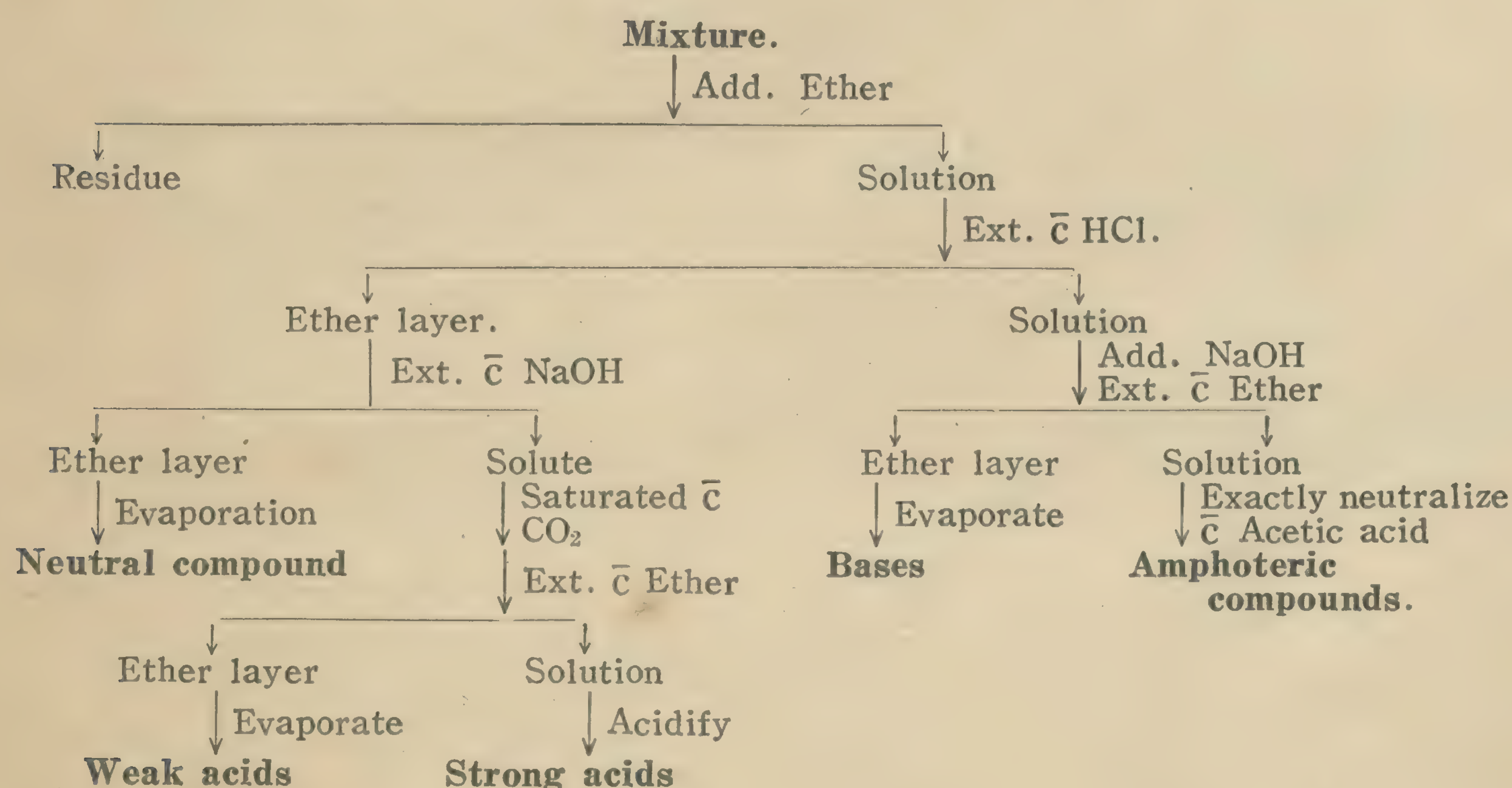
二、水溶性含酯混合物的分離

Separation of Water-soluble Mixture Containing Esters[1]



三、水不溶性混合物的分離

Separation of the Mixture of Water-insoluble Compounds[2]



1) 〔Shriner, Fuson, Curtin: The systematic identification of organic compounds. 100 (1964)〕
2) 〔ibid, 101 (1964)〕。

第十一節 單離與精製
Isolation and Purification

一、脫 色
Decoloration

1. 吸附劑 (Adsorbents) 之應用：

   Active carbon, Alumina, Silica gel, Silica blue, Tarc, Cellulose, Fullers' earth, Kiesel gur etc. 通常應用 Active carbon (Charcoal)。[1)]

2. 化學氧化法 Chemical oxidation：

   利用 $KMnO_4$，CrO_3，NaClO，H_2O_2 等氧化劑。

3. 化學還原法 Chemical reduction：

   利用 SO_2，$NaHSO_3$，$SnCl_2$，Hydrosulfite 等還原劑。

4. 其他如鉛鹽法，層析法 (Chromatography)，樹脂離子交換法 (Resin ion exchange)，等的應用，就成分而言，利用化學去色是比較危險的，易使成分變化。

二、脫水與乾燥
Dehydration and Dryness

1. 固體乾燥：

   氯化鈣，濃硫酸，五氧化二磷，氫氧化鈉，生石灰，矽酸。

2. 氣體乾燥：

   氯化鈣（應用最廣），氫氧化銨，濃硫酸，五氧化二磷（酸性氣體用）。

3. 液體乾燥：

液體	乾燥劑
Ethyl alcohol	CaO
Methyl alcohol	CaO
Butyl alcohol	CaO
Ether	$CaCl_2$, $MgSO_4$
Petroleum ether	$CaCl_2$

1) 〔矢部，田中：染色，日工社，34 (1966)〕。

Amine derivatives	NaOH, $Ca(OH)_2$
Ester	$CaCO_3$
Acetone	$CaCO_3$
Chloroform	$CaCO_3$
Benzene	H_2SiO_3, $MgSO_4$ [1]

三、鹽　　析
Salting Out

許多有機化物往往無法溶於無機鹽水溶液，利用這種性質，在分析上，往往加入 NaCl, KCl, NH_4Cl，Na_2SO_4，$(NH_4)_2SO_4$，$MgSO_4$，K_2CO_3 ，NaOH，Ba $(OH)_2$ 等鹽的水溶液，產生不溶性的化物而析出。

在植物成分分析上，强鹽基的使用，要特別注意，以免化物的變性。

又分離時分離係數 (Partition Coefficient) 愈大，分離析出率愈好。[2]

四、再　結　晶
Recrystallization

再結晶是成分精製的主要方法之一；再結晶的原理是利用溶劑對於各種化物的不同溶解度(Solubility)，且溶劑對某化物之溶解度於不同溫度及壓力下亦皆不同的道理，以反復操作，將混合物分離或析出雜質的方法。

1931年，Ruzicka[3] 做 Alanto-lactone 的再結晶連續達一百廿次才將粗結晶純化。
在再結晶時最重要的是溶媒的選擇，假如溶解的太快或不易溶解都是不適宜的，倘若溶媒的選擇得當，必定可事半功倍。

與選擇溶媒最爲緊要的是溶解度的關係，溶質與溶媒的溶解度是物理性質，因此往往沒有固定的性質可循，由溶媒的極性及溶出力 (Elute power) 也只能當爲選擇上的參考而已，並不能絕然。

就根本上而言，溶媒的選擇，可循以下五個原則：

1. 選擇與溶質沒有親和力 (Affinity) 的溶媒；例如利用 Acetic acid 來再結晶含有 Hydroxyl radical 的化物，則易互相化合成醋酸鹽 (Acetate)；一般的 Alcohol 也不能做爲Carboxyl radical 化物的溶媒，因易生成 Ester；相反地，水是含有 Hydroxyl radical 的化物，如 Benzoic acid, Salicylic acid, Rutin 等的最好溶媒。
2. 選擇單一的溶媒做再結晶時，倘若溶質是兩種以上的混合物，則這一種溶媒與此二種以上的溶

1) 〔緒方、近藤：化學實驗操作法，南江堂，157 (1944)〕。
2) 〔宮道悅男：植物成分研究法 (1962)〕。
3) 〔Ruzicka: Helv. Chim. Acta. **14**, 1097 (1931)〕.

質之間的溶解度必然不等，由於兩種溶解度的相對關係，則再結晶的次數愈多，愈呈混濁而不能分離。

倘能相當的利用兩種以上的良好溶媒來分離這個混合物，則必能使這些單質較易於單離而達到精製的目的。因此，爲達到再結晶的完滿，往往利用兩種溶媒的互溶液是必要的。

3. 對於融點低的化物，必須選擇沸點較低的溶媒來再結晶；倘利用沸點比融點高的溶媒，則再結晶後的溶質必溶融成 Suspension 狀或油狀；所以選擇沸點低的溶媒如 Ether, Petroleum ether, 較好。

   假如成油狀的溶質，其不純物必混合其中，當結晶再形成時，根本無法清除，無法達到再結晶的目的，甚至於使結晶崩解而變性。

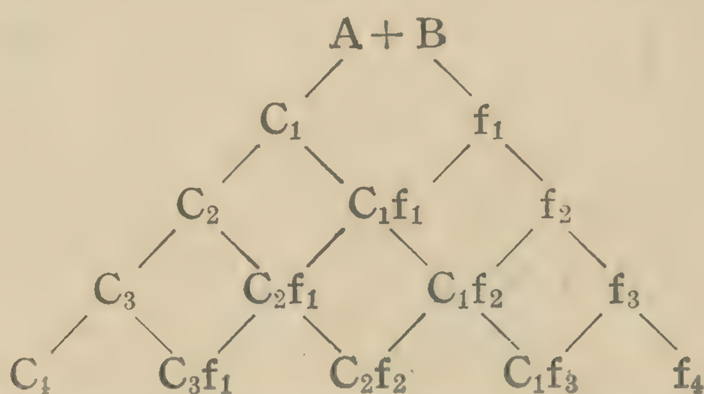
4. 在溶媒選擇困難的情形下，有些特殊的溶媒是值得應用的，這些特殊溶媒的溶解範圍都相當廣，有 Nitrobenzene, Pyridine, Galacial acetic acid, Carbon tetrachloride, Carbon disulfite 等。

5. 選擇的溶媒必須以加熱時能迅速完全溶解，用量最少，並且冷却時析出最多者爲最佳。

五、部份再結晶[1)]

Fractional Recrystallization

部份再結晶是根據再結晶的原則，運用於兩種以上混合物的再結晶，利用溶媒與溶質間相對的溶解度差來分離，可用圖形來表示 (C： Crystal, f： filtrate)：



經過部份再結晶後的晶體，可分別由其融點的測定，結晶析出的狀態，結晶形的鏡檢等，做純度的初步判斷，用以了解是否必須繼續再結晶；目前，薄層分析法 (Thin-layer Chromatography) 的應用是判定純度的最簡便的方法。

晶形的形成是每兩兩結晶分子的格子 (lattice) 互相接近，以某純度最純的地方，首先形成 lattice center，連續結合排列固定成的，因此，純度高的結晶，必定可觀察其中心的羅列及每個晶形的完美。

由圖形，可知道部份再結晶的次數愈多，愈能分開完全，其實，部份再結晶與部份蒸餾的原理及結果是極爲相近的。

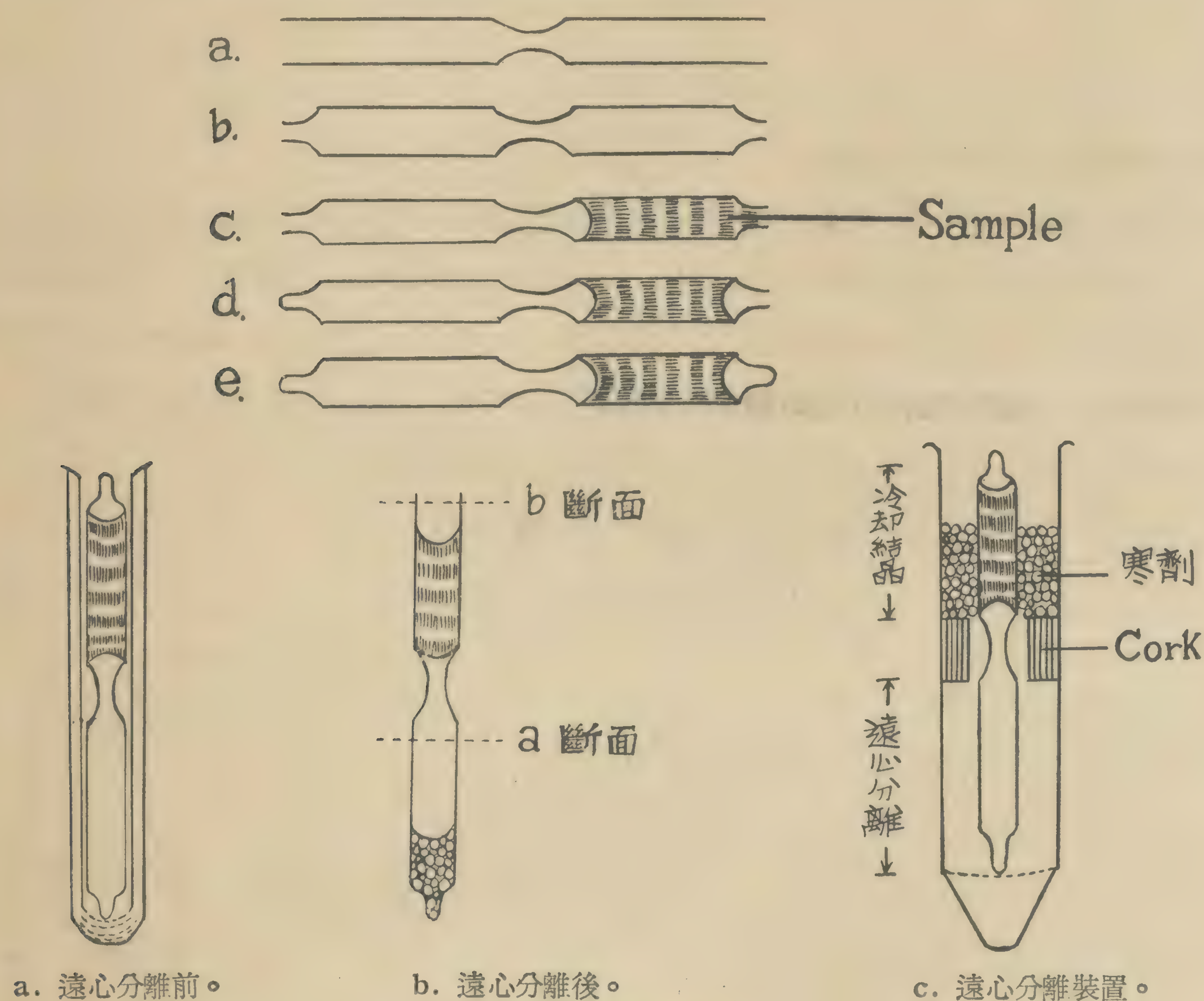
由再結晶的結果，也可顯示化合物是否是 Homogenous。[2)]

1) 〔刈米：最新生藥化學，152 (1963)〕。
2) 〔Cheronis: Semimicro experimental organic chemistry, 24 (1960)〕。

六、微量再結晶[1)]

Micro-recrystallization

微量再結晶是利用長 7～8cm, 徑2～3cm 的毛細管（如圖20），吸取微量（30～50mm.）的檢液再結晶，利用此法的結晶，其純度都相當高，結果良好。



a. 遠心分離前。　　b. 遠心分離後。　　c. 遠心分離裝置。

圖20　微量再結晶法

七、再 沉 澱 法

Reprecipitation

再沉澱法是利用於無晶形的沉澱物，利用於 Tannin 等較通常。

例如要由 Tannin 及 Alkaloid的混合物中分離兩者，以精製 Tannin，則可加入醋酸鉛水溶液，讓 Tannin 再沉澱下來，析去 Alkaloids；又如欲精製 Amine，則可先後加入 H_2SO_4 (or HCl) 及 K_2CO_3 (or Na_2CO_3) 的水溶液，將 Amine 變式 Amine sulfate 而再沉澱下來，待除去中性的化物。另外一個再沉澱的方法是將沉澱先溶解於一種溶媒中，然後加入一種能與原溶媒互溶而不能溶解這一個溶質的溶媒，則此溶質必然因不能溶解而再沉澱下來以達到純化的目的。

1) 〔山口一孝：植物成分分析法（上），32 (1959)〕。

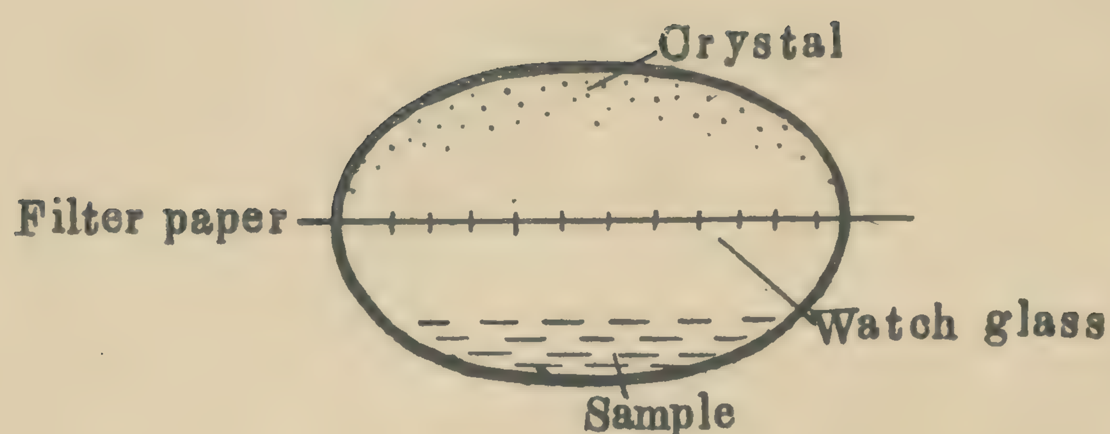
八、蒸 餾
Distillation

九、昇 華
Sublimation

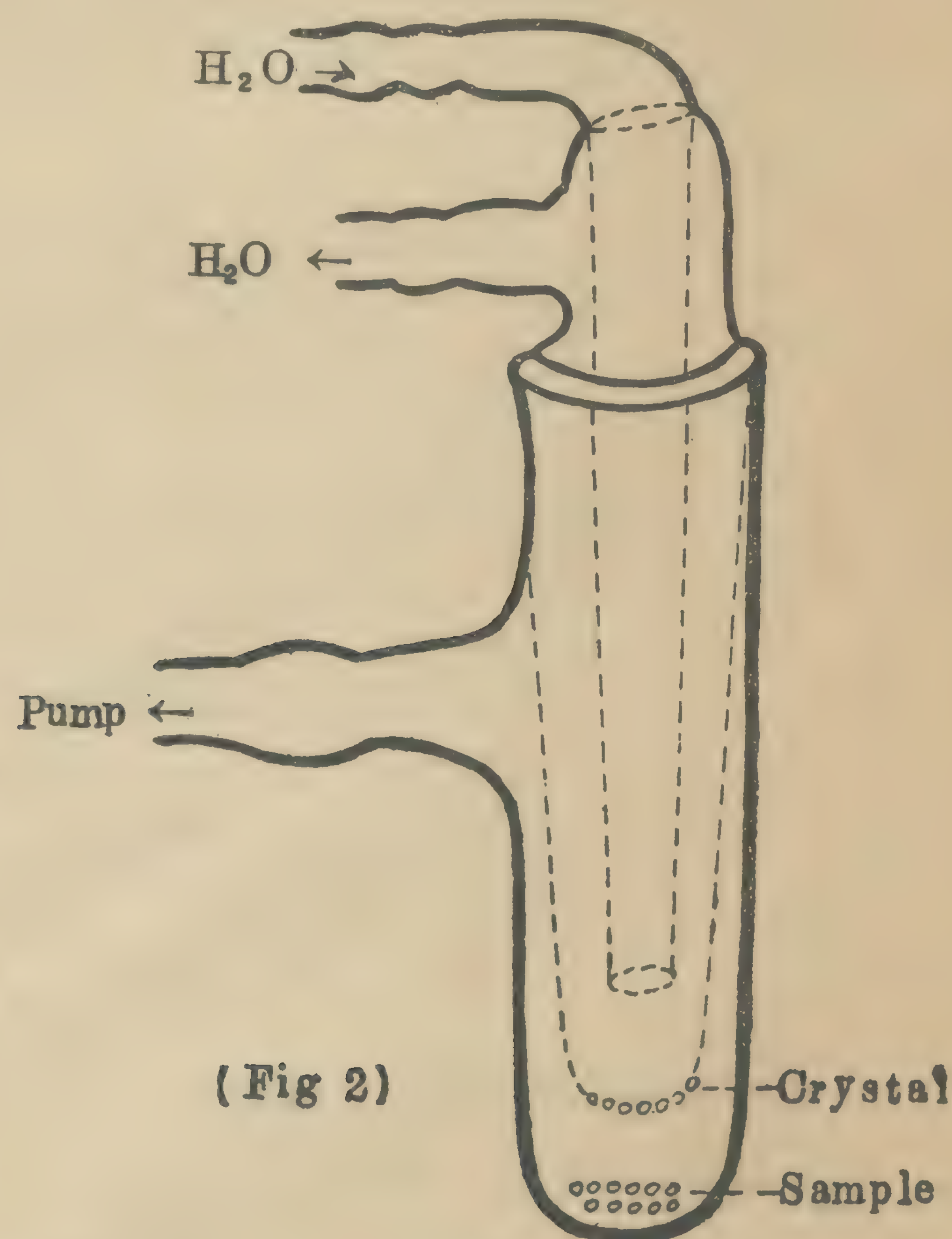
※附：微量昇華法（Micro-sublimation）：

微量昇華法，可將檢體研成粉末，置於一 Watch glass內 ，取一張濾紙，用針穿刺許多細孔，蓋於此 Watch glass 上，再覆蓋另一 Watch glass，如圖所示。（Fig1）將此裝置妥善了之儀器置於石棉網上加熱，則昇華性物質可昇華而呈結晶附於上層 Watch glass 上。取下這些結晶，於顯微鏡下，觀察其晶形，並試驗其酸鹼反應，溶解度，有無生物鹼。並以 KOH T. S.試驗其有無紅色反應。如有，表示可能含有 Hydroxy-methyl-anthraquinones。

但在多種情況下，最好用眞空昇華法，其裝置如下圖（圖21）：



(Fig 1)



(Fig 2)

圖21 微量昇華法

第十二節 逆流分配法
Counter Current Distribution Method

逆流分配法原爲 Craig[1]氏所創造，針對混合物中，含有微量的特定成分的分離法，隨後逐漸發展到兩個液相間對不同成分的振出，更應用到層析法的理論去；對於層析法(Chromatography)的應用原理將於次節中闡述，本節就逆流分配本身的原理，與對多段式兩液相分離的關係，加以說明：

1. 原理：是應用每一種溶媒對於各溶質間，皆有固定的分配係數 (Distribution coefficient)之差別，因而得以分別分離各溶質。
2. 理論根據：由於溶質溶媒間分配係數的關係，兩液相之間溶質的濃度達到平衡時，也就是溶質擴散達到平衡時，可彼此分離。[1]
3. 分配係數 (Distribution coefficient) 與界面係數 (Partition coefficient) ：

   當一個過量的溶質（固體或液體）加入一個由兩種不能互溶的溶媒的混合液相中，溶質必擴散而飽和分配於這兩種溶媒中，無論溶質溶媒量的變化如何，兩液相間溶質濃度的比例必定永遠不變。譬如：

   C_1 及 C_2 分別爲溶質溶於溶媒 S_1 及 S_2 中的固定濃度，則當分離達到平衡時，

   $$K\ (\text{partition coefficient}) = C_1/C_2$$

   廣義而言，這個係數也就是 Distribution ratio, 或 Distribution coefficient。[2]

   假如溶質有二種，溶媒只有一種，則：

   溶質A所用溶媒的量 V_A.

   溶質A的殘留量 M_A.

   溶質B所用溶媒的量 V_B.

   溶質B的殘留量 M_B.

   $$K=\frac{M_B/V_B}{M_A/V_A} \qquad M_B=\frac{KM_AV_B}{V_A} \qquad M_A=\frac{KM_BV_A}{V_B}$$

   K值愈大，則 B 的溶解度比 A 大，欲抽出 B 的次數也愈少。
4. 多段式分配法 (Multiple fractional extraction) ：

   逆流分配實際爲一組分液漏斗的分離系，應用於這一列系，即是這一列系的分配理論；設漏斗中較輕溶媒之容積爲 V_0，較重溶媒之容積爲 V_1，上層溶液中溶質之總重量爲 W_0，下層

1) 〔Weygand: Chem. ingen. techic. 22, 213 (1950)〕，〔Craig: Technique of Org. Ch. Ⅲ. (1950)〕
2) 〔Martin: Physical Pharmacy, 380 (1960)〕。

溶液中溶質之總重量爲W_1，則

$$K\ (\text{Distribution coefficient})=\frac{W_0/V_0}{W_1/V_1}\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

則又當開始分離時，溶質之總重量爲 1，在漏斗系中，第一號漏斗之溶質 $W_0+W_1=1$，在第二號漏斗之溶質爲 $W_0=\frac{V_1}{KV_0+V_1}$　$W_1=1-\frac{V_1}{KV_0+V_1}$

以此類推，則知道當漏斗系列爲 n+1 個漏斗時最後一個漏斗之溶質量爲

$$W_0=n!\ (1-\frac{V_1}{KV_0+V_1})^n\ \ (\frac{V_1}{KV_0+V_1})$$

任何中間數 r 中，漏斗之溶質量爲

$$W_0={}_nC_r\ \ (1-\frac{V_1}{KV_0+V_1})^{n-r}\ \ (\frac{V_1}{KV_0+V_1})^r.$$

換句話說，整個漏斗列系的多段式分配法，其溶質之分配爲二項式定理

$(\frac{1}{1+K}+\frac{K}{1+K})^n=1$ 分解後，各項系數之比。

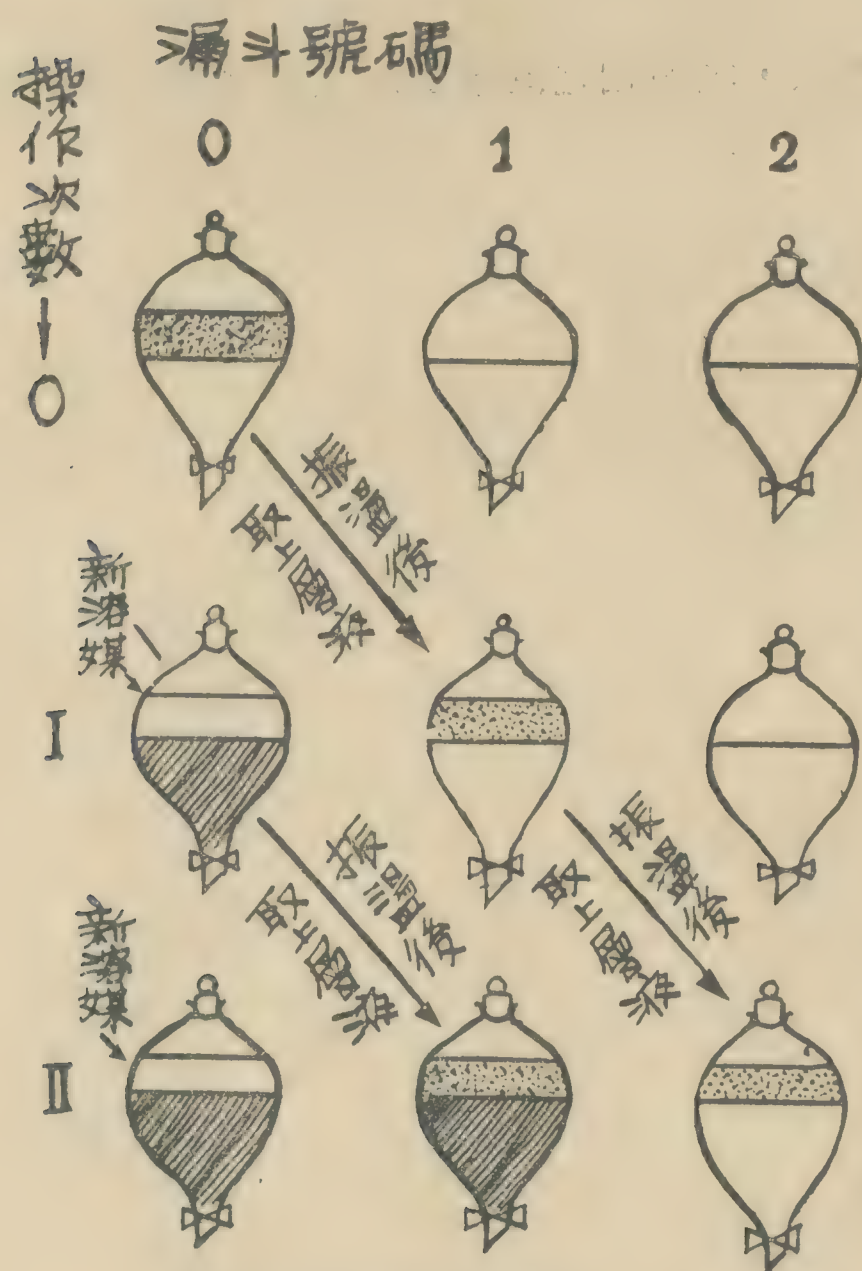


圖22　分液漏斗分離系

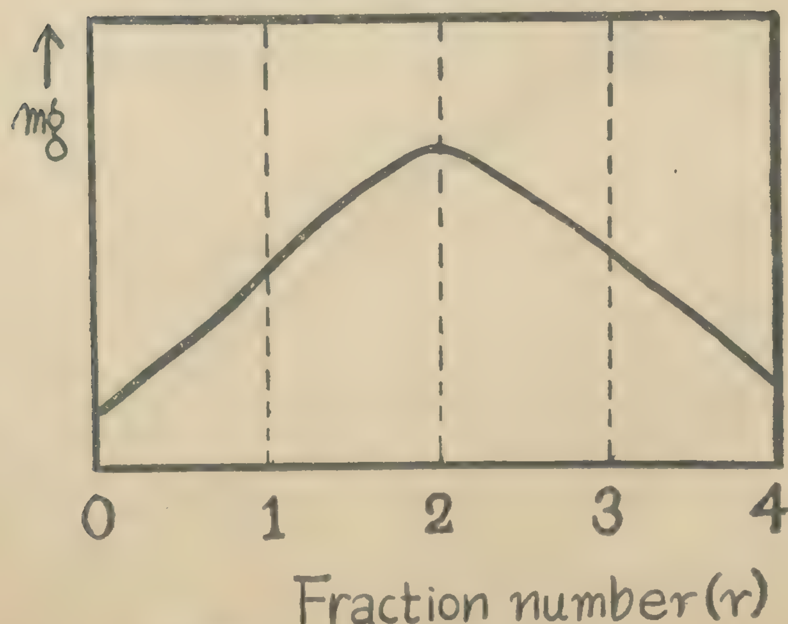


圖23　分配曲線 (K=1)

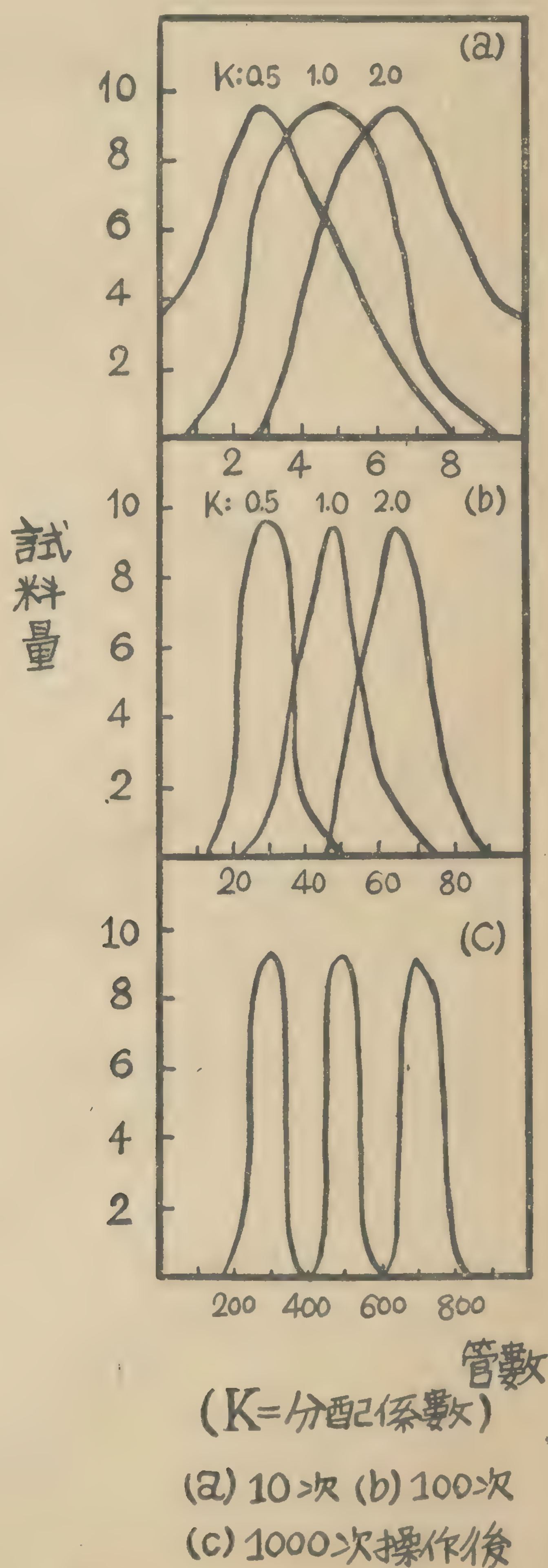


圖24　逆流分配法分配曲線

※ **逆流分配理論圖：**

操作次數	液層	漏斗號碼 I	II	III
1	上	$\frac{1}{1+K}$		K＝分配係數
	下	$\frac{K}{1+K}$		
2	上	$\left(\frac{K}{1+K}\right)\left(\frac{1}{1+K}\right)$	$\left(\frac{1}{1+K}\right)^2$	
	下	$\left(\frac{K}{1+K}\right)^2$	$\left(\frac{1}{1+K}\right)\left(\frac{K}{1+K}\right)$	
3	上	$\left(\frac{K}{1+K}\right)^2\left(\frac{1}{1+K}\right)$	$2\left(\frac{K}{1+K}\right)\left(\frac{1}{1+K}\right)^2$	$\left(\frac{1}{1+K}\right)^3$
	下	$\left(\frac{K}{1+K}\right)^3$	$2\left(\frac{1}{1+K}\right)\left(\frac{K}{1+K}\right)^2$	$\left(\frac{1}{1+K}\right)^2\left(\frac{K}{1+K}\right)$

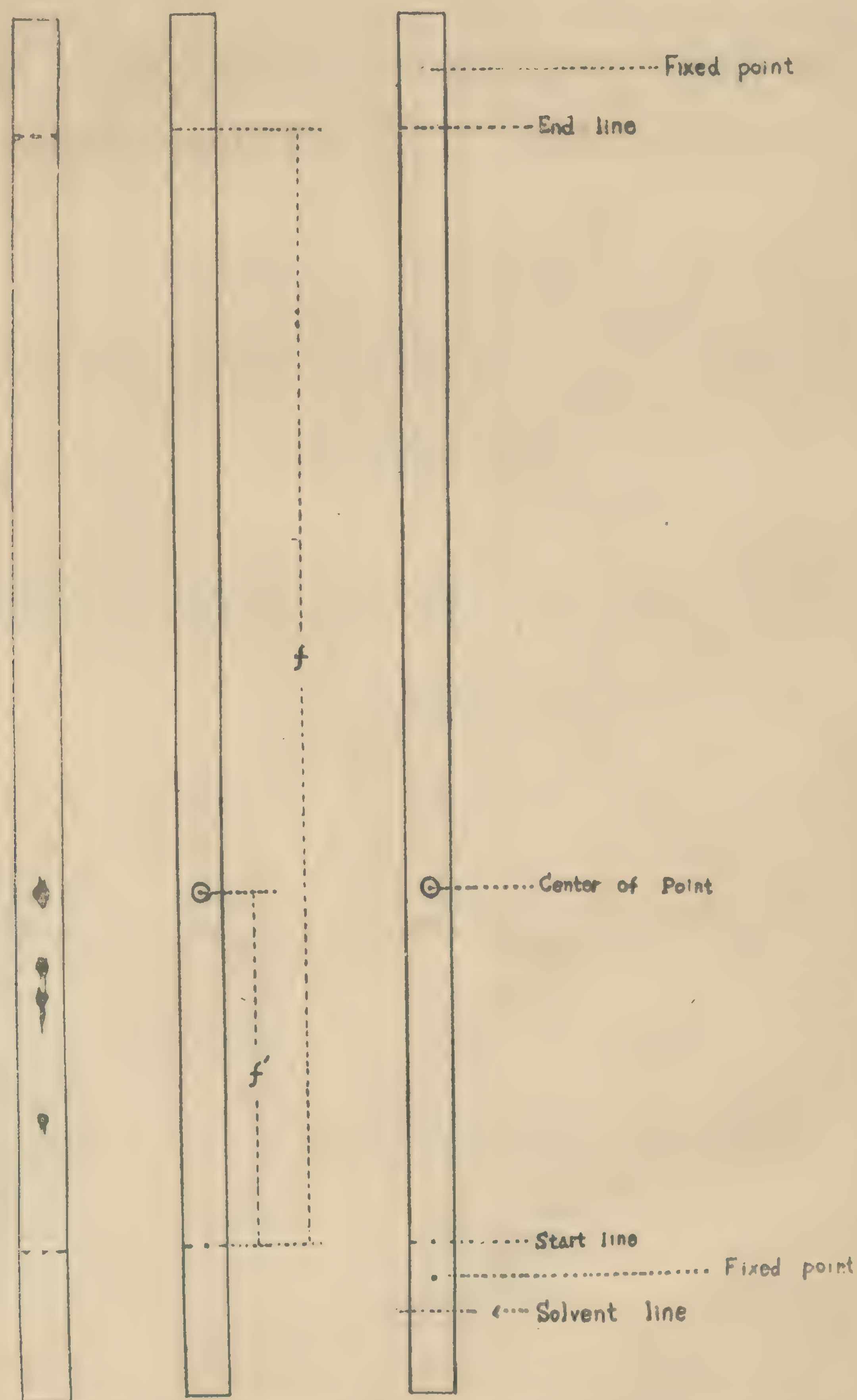
由各圖所示，知道選擇分配係數之比 $\beta=\frac{K_1}{K_2}>1$ 的溶媒，可減少移行次數，選擇分配係數之比小於 1 的溶媒是相同的，又假若分配係數 $\beta=1$ 時，則移行次數非常之多，欲完全分離更不可能，因此是錯誤的。

第十三節　濾紙界面層析法[1]

Paper Partition Chromatography

濾紙界面層析法是層析法中，屬於閉式 (Close type)，分配式 (Partitional type)，界面式 (Surface type) 的層析法。仍然是利用兩液相的分配率之差別，將溶質假藉濾紙而分配分離。

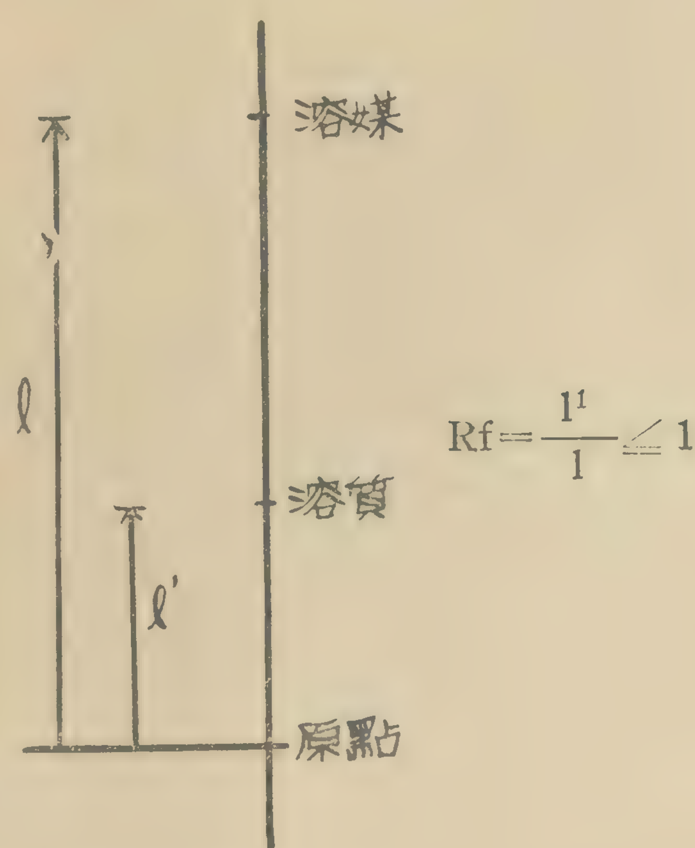
濾紙薄層分析法的縮寫爲 P.P.C ，其固定相 (Mobile phase) 是以良好精製飽和蒸氣後約含22%的水的濾紙，移動相 (Stational phase) 是飽和水份之有機溶媒，三種固定於密閉的填充管 (Chamber) 中展開分離。



1) 〔佐竹一夫：化學的領域，3, 264～269 (1949)；植研會：植物化學實驗書，11～14 (1962)；共立：化學實驗操作法，32 (1956)；稻垣勳：植物化學，19～22 (1959)；山口一孝：植物成分法；上，41, 494 (1958)；E.Heftrnann: Chromatography, 150～157 (1964)；桑田智：薄層分析法，(1962)；佐竹一夫：化學實驗操作法，續編 (I)，123～162 (1958)；Block: A Manual of ppc (1955)；橋本：藥學之進步 2, 109 (1953)〕.

溶質滴塗於濾紙上，在密閉的管中，由於隨着溶劑上昇的毛細管現象帶溶質展開，由分配係數之差分離。做此分析時，最好於 21°C±1°C 的室溫下進行，且應保持絕對的密閉，展開溶媒的選擇仍然極爲重要，因爲溫度，蒸氣壓 (Vapor pressure)，濾紙本身，展開溶媒等各條件，皆會影響分析的進行。

通常於室溫20°C 下，展開溶媒的前線達 30～35cm 的時間需要 12～20 小時，展開完成後，假如溶質爲無色物，則必須利用呈色試藥的噴霧，或螢光照射等方法，將展開點呈現出來。



色層分析的展開法，通常有上昇法(Ascending method)，下降法(Descending method) 及環狀法 (Cyclic method) 三型，各有所長，也各有運用。

展開後，溶質中心點到原點的高度與溶溶媒先端到到原點的高度之比，就是移動率 (Rate of flow)，簡稱 Rf 値 (Rf Value)。

Rf 値其實就是表示溶質在固定相上分配的位置，這個相對位置的差異，與Partition constant 直接有關：若單位面積內固定相之量爲 a_W，單位面積內移動相之量爲 a_N，則：

$$Rf=\frac{1}{1+K\frac{a_W}{a_N}}=\frac{a_N}{a_N+k\cdot a_W}\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

由上一式，與流逆分配公式 $W_0=\frac{V_1}{V_1+KV_0}$ 比較，知層析法實際爲分配法之應用。且若移動相的相對溶解度爲 a ，固定相相對溶解度爲 b ，則

$$Rf=\frac{a}{b}$$

1. 溶媒例：

溶媒系	比例	對象
1. Butanol: Acetic acid: Water	4:1:2, 4:2:1 (Amino acid.); 4:1:5 (Carbohydrate)	Amino acid. Carbohydrate
2. Phenol: Water	72:28	Amino acid, Sugar.
3. Butanol: dil. HCl	Saturated.	Inorganic ions.
4. Acetone: Butanol : Conc. HCl	5:2:1	Inorganic ions
5. *iso*-Amyl alcohol: Conc. H_2SO_4	74:26	Inorganic ions

2. 顯色試劑例：

試　　藥	對　　象
1. Ninhydrin.	溶解於 0.2% Butanol 的飽和水溶液爲噴霧液，噴洒後於 90°～100°C數分鐘烘乾，多用於 Amino acid 之顯色。
2. Ammonium-silver nitrate.	噴洒 0.1N-$AgNO_3$ 及 5N-NH_4OH 之混合液後，於 105°C 加熱五分鐘，大都用於 Sugar 之顯色。
3. H_2S	飽和 H_2S 之 2N 的氨水液，多用於金屬離子的呈色。
4. 黃血鹽＋紅血鹽	5％之水溶液。 Fe^{+3}（青），Cu^{+2}（紅褐），Co^{+2}（紫），Ni^{+2}（黃），Mn^{+2}（褐）。

第十四節 毛細管分析法[1]
Capillary Analysis

毛細管分析法是濾紙界面層析法的改良法，1860 年德人 Schönbein, Runge 二氏所創，至 1890年Kunz -Kraus 應用到植物化學的檢索上，後經 König, Neugebauer 及日人伊東氏等的改良，應用到生藥鑑別上，其他如藥局製劑，有機定性，混合色素之鑑識等。

其原理爲應用不同的溶質於大氣中（異於 P.P.C.），因吸着力的不同而上昇高度有別，因內外聚力的不同而所呈毛細管之界面形狀亦因而有異。吸着力大的溶質，在濾紙或毛細管上的凝聚速度亦快，吸着力弱的溶質隨着溶媒上升，上升高度亦高，分別形成色帶。沒有吸着力的溶質，則隨溶媒展開到上方致析出。

在毛細管分析上，對溶媒，濾紙的種類，毛細管的口徑，容器的大小，溫度，濕度等都深受其影響；假如除溶媒之外，其他因素皆恆定的話，則溶媒之運用非常重要。依據伊東半次郎的 ABC 法，溶媒往往取 60%的乙醇液；取其 0.1%溶液爲原液，依次加倍稀釋，置於大小相同的七個以上的固定相下（32×2cm 之濾紙等）並排，在同一時間內讓其展昇，所呈型像可由螢光或試藥等呈色觀察。

假如溶質是色素，成藥等，可取 0.1gm 加60% EtOH 10ml 之原液使用；溶質爲生藥時，可取2gm 加60% EtOH 20ml，以回流冷却器在水浴上回流加熱30分鐘過濾後使用；作像以12小時爲最適宜。

依伊東的 ABC 法，分析型可分四種，圖示如後；A型（又名Ⅰ型），溶液先端形成α帶，濃度倍減，則上昇愈高帶愈狹；B 型（又名Ⅱ型），溶液稀釋度愈大，上昇距愈小，其β帶先端呈凹型，和α帶剛相反；C型（又名Ⅲ型），是由 r 帶所形成，通常高約3cm。

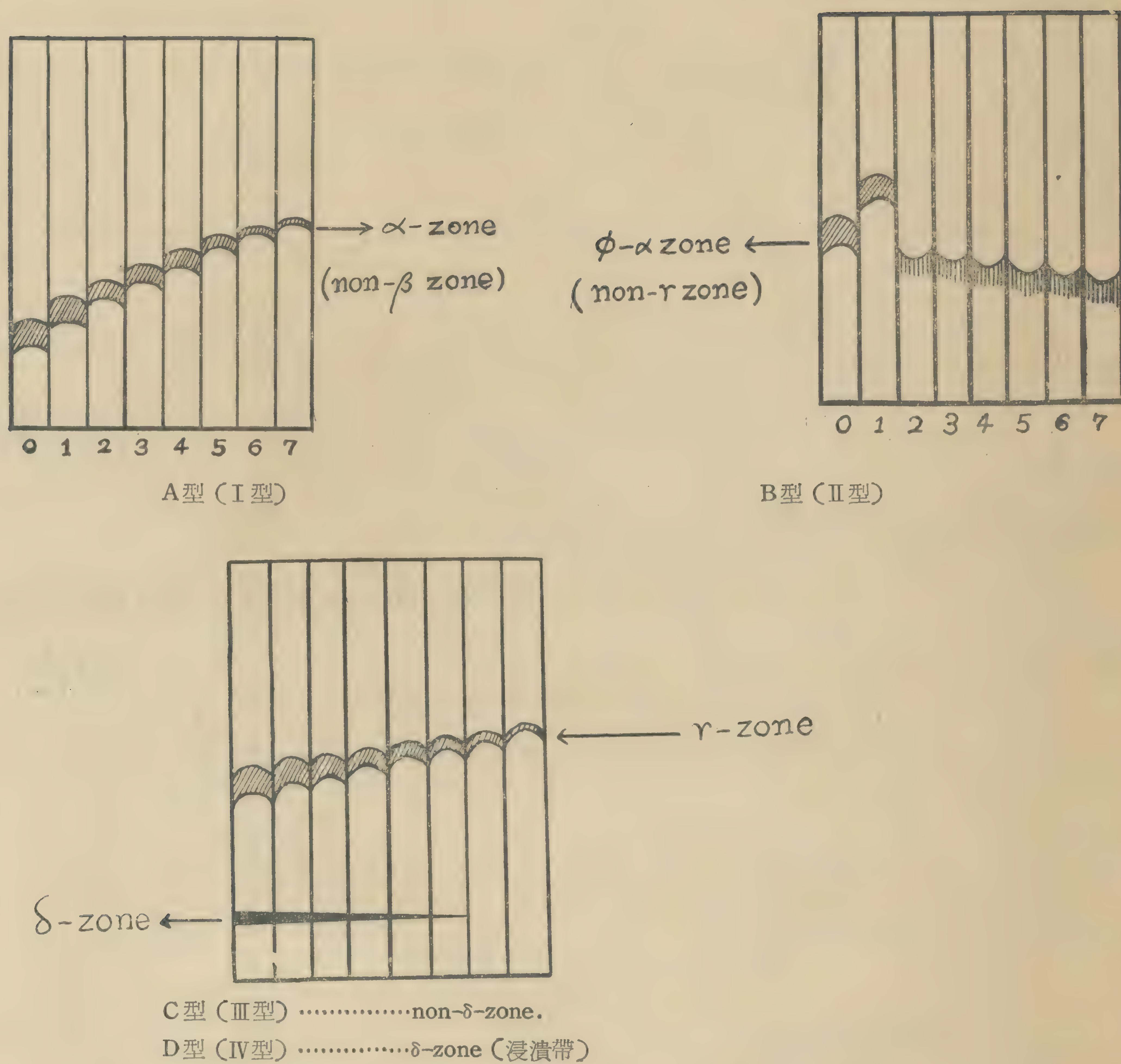
例：A型物質： Resin, Digitalis, Light green。

B型物質：黃連、黃柏含Berberine型之Alkaloid, Methyl violt, Methylene blue。

C型物質： Chlorophyll, Emodin, Sudan Ⅲ。

---

1) 〔稻垣 勳：植物化學，22～24 (1963)；宮道悅男：植物成分研究法，103～105 (1962)；伊東：毛管分析，藥業往來社 (1950)；立入：藥誌 **51**, 52 (1931)；橫山：藥誌 **63**, 492,595 (1943)〕.



A型（I型）　　B型（II型）

C型（III型）……………non-δ-zone.

D型（IV型）……………δ-zone（浸漬帶）

圖25　各型之毛細管像

第十五節 薄層層析法[1]
Thin layer Chromatography

薄層層析法，目前在植物化學及工業檢測上應用的非常廣泛，由於它的簡易，迅速 (5～30′)，銳敏，能率好，呈色的多樣性，試料吸取量的微少，並可高度利用。

T.L.C. 是 Thin layer Chromatograpny 的縮寫，和 P.P.C 在固定相之不同是替換成有吸附性之吸附劑的抹片，移動相改換成比較親脂性的有機溶媒或其混溶液。

T.L.C. 是一種 Closed type, Surface type，且爲吸附型 (Adsorption type)的層析法，利用每一種吸附劑對不同的溶質之吸附力不等，並溶媒對不同的溶質之展開力亦有異的原理，將混合物分離，其分離率是吸着係數與分配係數的相乘作用。

因此在薄層層析上，吸附劑的選擇與溶媒相等重要，而且與溶質之間形成共通而互繫的三角關係。玆將三者的關係繪成參考圖如右 (圖26):

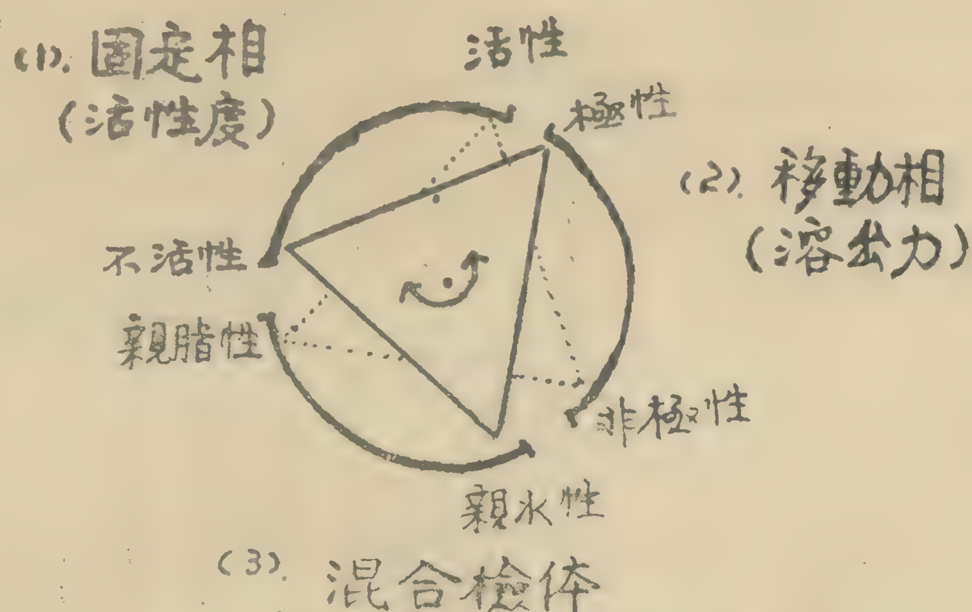


圖26 薄層層析法參考圖

分析上與 P.P.C. 一般，由移動率之大小以知其吸附帶相對位置之關係；若分配係數 K, 吸附係數 α，遷移容積率 (Volume rate) W，溶劑流經之容積V，吸附劑容積 V_a，管內溶劑之總容積V_s，吸附劑密度ρ

$$Rf=\frac{W}{V}=\frac{V_s}{1+\rho\ \frac{V_a}{V_s}}=\frac{V_s}{V_s+\rho V_a}$$

※ **Adsorbents used in TLC :**

Adsorbent	Classes separated.
Silica gel	Practically all.
Alumina	Mainly bases and Steroid.
Kieselgur	Sugar, Pharmaceutical uses.
Magnesium trisilicate	Carotenoid, Tocopherol.
Calcium sulfate	Fatty acid, Glyceride.
Silica gel+Alumina	Dyes, Barbituate.
Ferric oxide hydrate	Polar substance.
Charcoal	Non-polar substance.
Cellulose powder	Dye, Amino acid.
Polyamide	Flavones.
Polyacrylnitrile	Anthocyanin.
Ion exchanges	Nucleic acid.

1) 〔橋本庸平 : Thin layer chro., 廣川書店，(1962)；K. Randerath: Thin layer chro. (1963); J.M.Robbitt: Thin layer chro. (1963); E. Stahl: Thin layer chro. (1965); E. Heftmann: Chromatography, 87～90 (1964)；津田恭介 : 有機分析，產業圖書，73～147 (1965)；石川，原，古谷，中谷 : Thia-layer Chromato 南山堂 (1965) 〕.

※ **Eluotropic Series of Solvents**

Solvent	Boiling point (760mm. in °C)	Dielectric constant (20°C)
n-Hexane	68.7	1.890
Heptane	98.4	1.924
Cyclo-hexane	81.4	2.023
Carbon tetrachloride	76.8	2.238
Benzene	80.1	2.284
Chloroform	61.3	4.806
Diethyl-ether	34.6	4.34
Ethyl acetate	77.1	6.02
Pyridine	115.3	12.3
Acetone	56.5	20.7
Ethanol	78.5	24.30
Methanol	64.6	33.62
Water	100	80.37

※ **Revelution reagents:**

Reagents	Sample Compounds
Conc. H_2SO_4, Conc. HNO_3	Aldehyde
20% ($SbCl_5$) CCl_4 solution	Terpenoid (violet~blue)
25% ($SbCl_3$) $CHCl_3$ solution	Steroid, Triterpenoid, Vitamin A. Carotenoid, Glycoside.
BCG, BTB.	Acids, Salts, Lipids.
Ehrlich's reagent	Simple Indole derivatives.
Aniline hydrogen phthalate	Sugars
Pauly's reagent	Phenolic substance.
$FeCl_3$ solution	Alcoholic phenolic sub.

第十六節 柱層層析法[1]
Column Chromatography

柱層分析法是1903年及1906年，因 Tswett 利用 Petroleum ether 及 Carbon disulfate 抽出綠葉的色素首被運用，逐後發展到現在，在方法上已經有很大的改善，應用範圍也相當廣泛。

柱層層析的原理是利用吸吸附劑對溶質的吸附親和力 (Adsorption affinity) 各異，及因溶質的分子構造不同，所呈的展開力 (Elute force) 也不同，兩因素互乘作用以分離混合物。

Column chromatography 與 Thin layer chromatography 在原理上之異是溶媒不僅用以溶解溶質，並且有影響吸附之功，由極性的關係， Column chromatography 的溶媒混合液中， Nonpolar solvent 爲 Adsorption solvent; Polar solvent, 爲 Elute solvent, Elute power 弱的溶媒 (Nonpolar solvent) 及吸附力弱的物質先析出。

析出各層假如因無色而無法分辨時，可利用螢光及不影響物質的呈色劑。

上面曾提及，化學構造與吸附力有關，通常是：

1. 爲 Hydrogen donor 的物質，易被吸附； Hydrogen recieptor 的物質，易被展出。
2. π bend donor 的物質，其 Symmetric number 增加，或 Isomer conjugation 增加，其吸附力也增加。
3. 雙鏈數目愈多，其吸附作用愈大。
4. *trans* 型化物比 *cis* 型化物的極性大，其吸附作用也比較强。

Column chromatography 所用的吸附劑，其吸附力由大至小分別爲：矽酸、活性炭，Alumina, Magnesium trisilicate ，消石灰、碳酸鎂、磷酸鈣、碳酸鈣、碳酸鉀、碳酸鈉、滑石、澱粉、蔗糖。

1) 〔E.Heftmann: Chromatography, 115～127 (1964)；桑田智：クロマトグラフィー概論〔1952〕；植研會：植物化學實驗書， 7～11〔1962〕；山口一孝：植物成分分析法，上，33～39 (1959)〕。

第十七節　氣相層析法[1]

Gas Chromatography

Gas chromatography 之原理與一般的層析法的原理相同，只是將移動相改換成蒸氣，或氦、氫、氮等氣體，流經混合氣體，液體或懸濁液的試料筒，將各混合個體因進行速度的快慢分離出來，以氣體為動力的來源。氣相分析是在恒溫恒壓下進行，分離出的檢體可各別收集，亦可直接由連續紀錄器紀錄，不必用呈色反應等化學操作，這是它的好處。可是氣相分析對於沒有蒸汽壓的物質是無法分析的，對於熱不安定的物質也不適宜分析。

氣相分層分析可分為吸附法及分離法二種，吸附法的塡充劑與 Column chromatography 相同，分離法則改用20～50%高沸點的重液體，如 Glycerine, Silicone oil, Silicone grease等的硅藻土，或耐火甎，或 Celite 等。

氣相分層分析以往被用為對揮發油，石油工業，油脂、香料的分離上，而近年來不斷地發展，應用極為廣泛，對植物成分的分離，特定成分的除去，純度的測定等等，已變成與分析天秤一般，不可或缺的儀器，玆將充塡劑的種類表述如後，以為參考：

塡　充　劑	最高使用溫度(°C)	大　略　用　途
Activated alumina		無機氣體
Activated charcoal		有機氣體
Silical gel		有機氣體
Acetonyl acetone	10	碳數 4～5 的碳水化合物
Diethyl formamide	30	（同上）
Triethanolamine	80	Amine derivatives
β,β-Oxidipropionitrile	80	芳香族化合物，極性化合物
Tricresyl phosphate	120	低中沸點化合物
Glycerol	70	低沸點極性化合物
Diglycerol	110	C_1～C_5 之 alcohol
Polyethylene glycol	120～220	極性化合物
Ethylene glycol succinate polyester	220	高級脂肪酸脂
Paraffine wax	140	極性小的中沸點化合物
Silicon	120～250	極性小的化合物
Methyl phenyl silicone	350	極性小的高沸點化合物
Methyl silicone	400	極性小的高沸點化合物

1) 〔程之敦：工業儀器分析，中央，211～215 (1959)； Flwler: Gas chromatography (1963); E. Heftmann: Chromatography, 164～204 (1964); Scott 譯：Gas chromatography, (1963); 舟阪、池川：最新ガスクロマトグラフィー，廣川(1965)；雨宮：Gas chromatography 共立社(1958)；荒木，野村等：機器ガス分析法ノ共立社 (1960)〕.

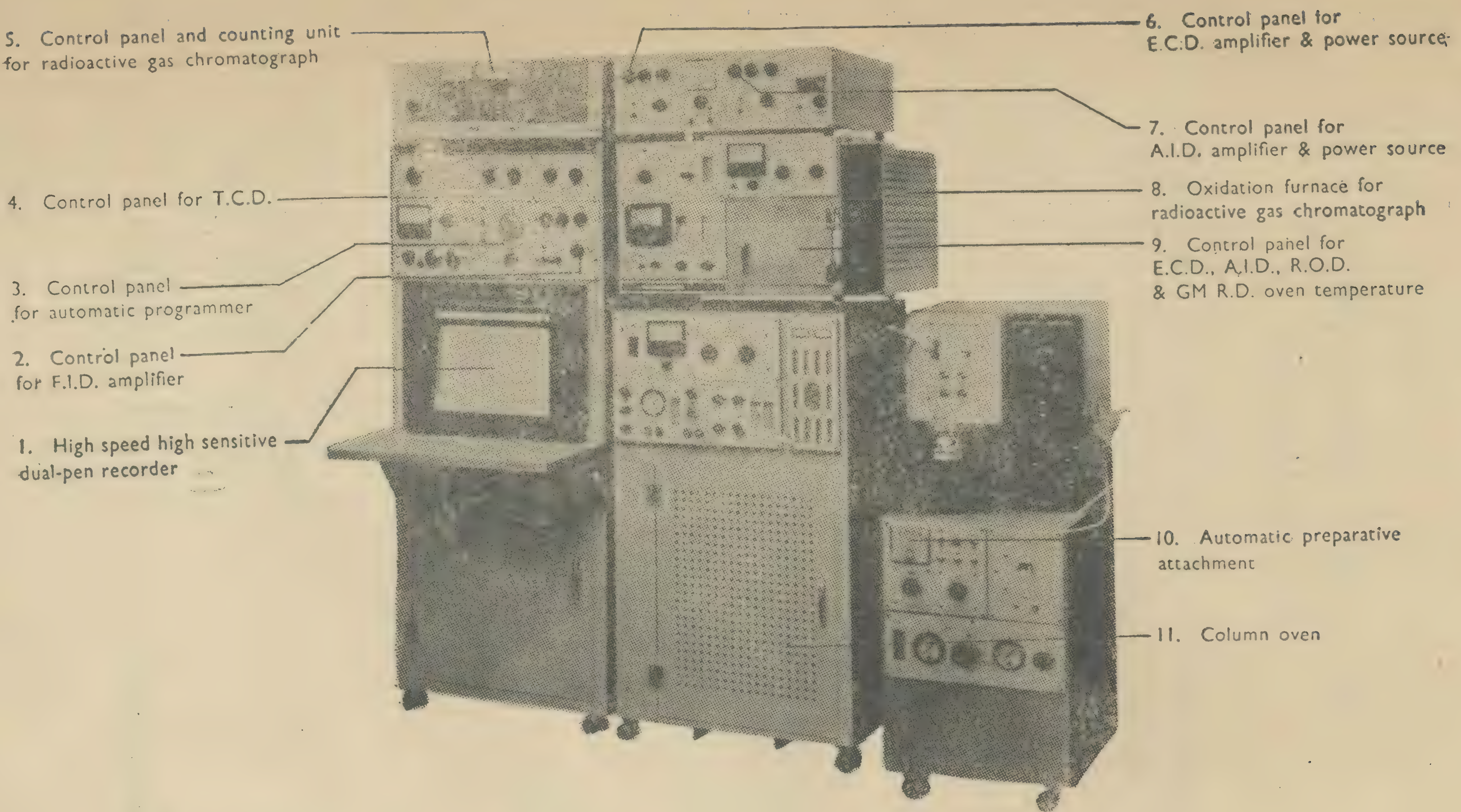
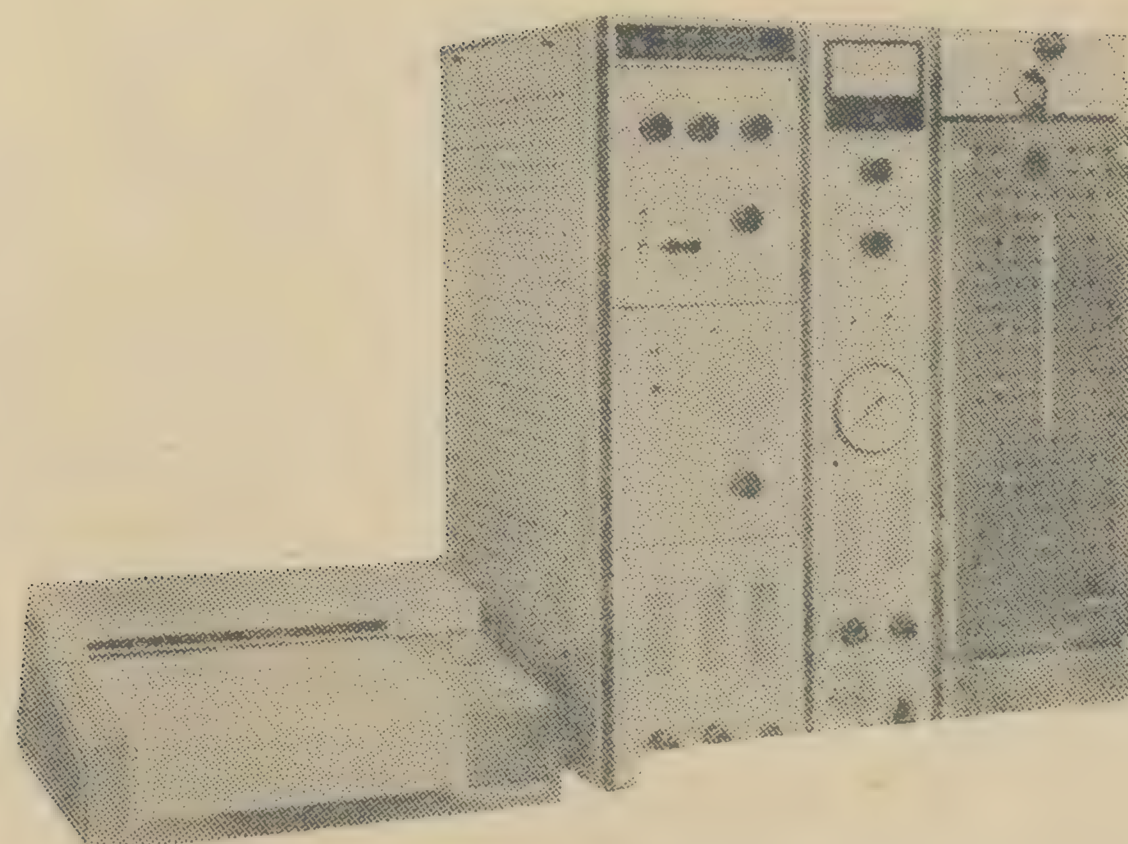
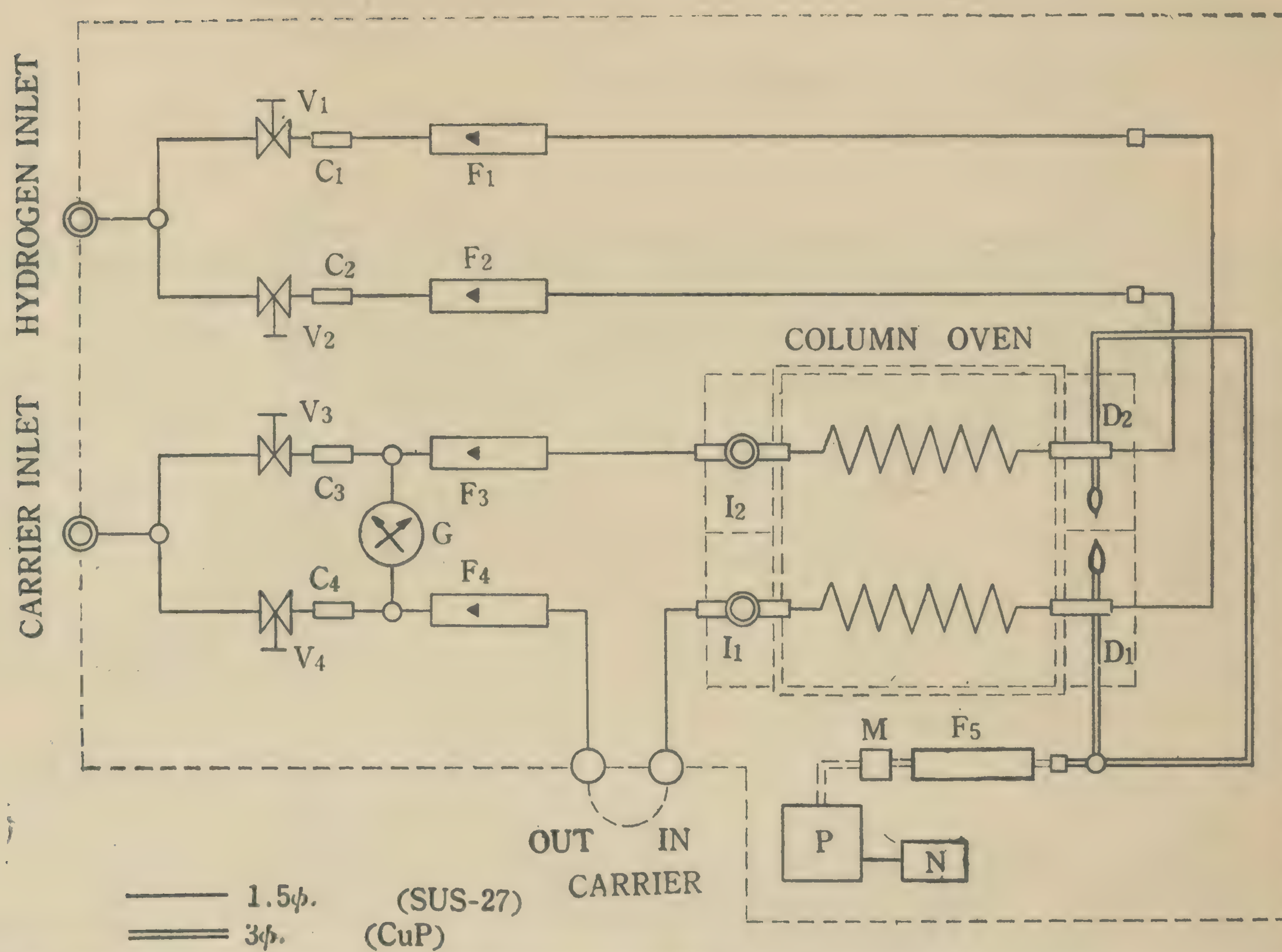


図27 GCG-5DH Type Gas Chromatograph



Gas Chromatograph

圖28 Furnishes Flame Ionization Detector and Automatic Temperature Programmer
Model GCG-55OF



Simbol	Description	Simbol	Description
V_1～V_4	Pressure regulator	F_5	Flow meter(AIR 0.1～1.0l/min.)
C_1～C_4	Capillary	I_1 I_2	Injection port
G	pressure guage (double) (0～3kg/cm²)	D_1 D_2	Flame Ionization Detector
		P	Air pump
F_1 F_2	Flow meter ($H_2$10～100ml/min.)	M	Purifier tube
F_3 F_4	〃 (He 5～50ml/min.)	N	Air volume controller

Analytical data of Steroid by glass column Model GCG-550F

Operating Condition
SAMPLE: Steroid
SIZE: 0.5μl
COLUMN: SE-30.5%1.5m
ISOTHERMAL: 225°C
F.I.D.
ATENU: 1/32
SENS: 10^{10}
TEMP: 300°C
CARRIER GAS: He 12.5ml/min
FUEL GAS: H_2 15ml/min
AIR: 880ml
INJECT. TEMP.: 285°C
CHART SPEED: 10mm/min
INSTRUMENT: GCG-550F

圖29 Gas Chromatograph 的曲線圖

←RECORD EXAMPLE

* Comparison of Relative Sensitivity of Two Different Types o Detectors (Recorded by 2-pen recorder).

Samples: Mixture of Methanol, Chloroform, Benzene, Trichloroethylene, Toluene

Sample Size: 2μl

Column: Silicone 703 2.25m

Detectors: Micro Thermal Conductivity Detector (T.C.D.) Flame Ionization Detector (F.I.D.)

Program Rate: 6°C/min

Programn Range: 50°C～100°C

圖30 Record Example of Gas Chromatograph

第十八節　離子交換層析法[1)]
Ion Exchange Chromatography

離子交換層析法與吸附層析法相類似，兩者不同的地方是在於由吸附劑的表面活性改換到合成樹脂的化學離子交換反應。而交換樹脂的性能，以其全活性能 (Total activity) 表示之。

以往離子交換層析法被利用到植物化學上分離Amino acids, Alkaloids, Vitamins, Sugars, 由於不斷地進展改良，已可使用到 Fractional recrystallization 上。

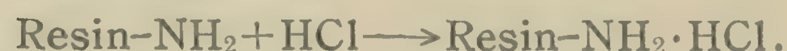
合成樹脂是不溶於水及有機溶媒的高分子聚合體 (High molecular polymers)，其分子皆含有正負不同的極性原子團而成爲陽離子交換樹脂 (Cation exchange resin) 及陰離子交換樹脂 (Annion exchange resin)。

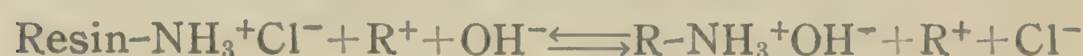
當可離解的物質之檢體溶液流經填充有該等離子交換樹脂之層析管時，卽可起離子交換作用，如係爲陽離子交換樹脂，則檢體中之陽離子卽與樹脂上具有陰電荷之原子團結合，而固着樹脂上，樹脂上之氫離子被置換後，與檢體中之陰離子相結合而溶解；反之亦然。


$$RX \rightleftharpoons R^+ + X^-$$


$$R^+ + V^- + Resin\text{-}SO_3H \rightleftharpoons Resin\text{-}SO_3R + HX$$


$$ROH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$$


$$Resin\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow Resin\text{-}NH_2 \cdot HCl.$$


$$Resin\text{-}NH_3^+Cl^- + R^+ + OH^- \rightleftharpoons R\text{-}NH_3^+OH^- + R^+ + Cl^-$$

離子交換的法則，有下列五種簡單的結論：

1. 原子價高的化物，交換能增加。如$Na^+ < Ca^{++} < Al^{+++} < Th^{++++}$
2. 低濃度水溶液，在常溫下，同一原子價的物質，其原子序大的，交換能也愈大。如：Li(3)<Na(11)<K(19)<Rb(37)<Cs(55)。
3. 溫度增高時，或利用高濃度有機溶媒時，同一原子價的物質元素，其原子序與交換能成反比。
4. 交換能與離子的活性係數 (Activity coefficient) 成正比。
5. 酸鹼性增加，則交換能降低。

1) 〔山口一孝：植物成分分析法，上，48～54 (1959)；中野、佐藤：イオン交換樹脂，誠文堂 (1962) 本田、垣花、吉野：イオン交換樹脂，廣川 (1965)〕。

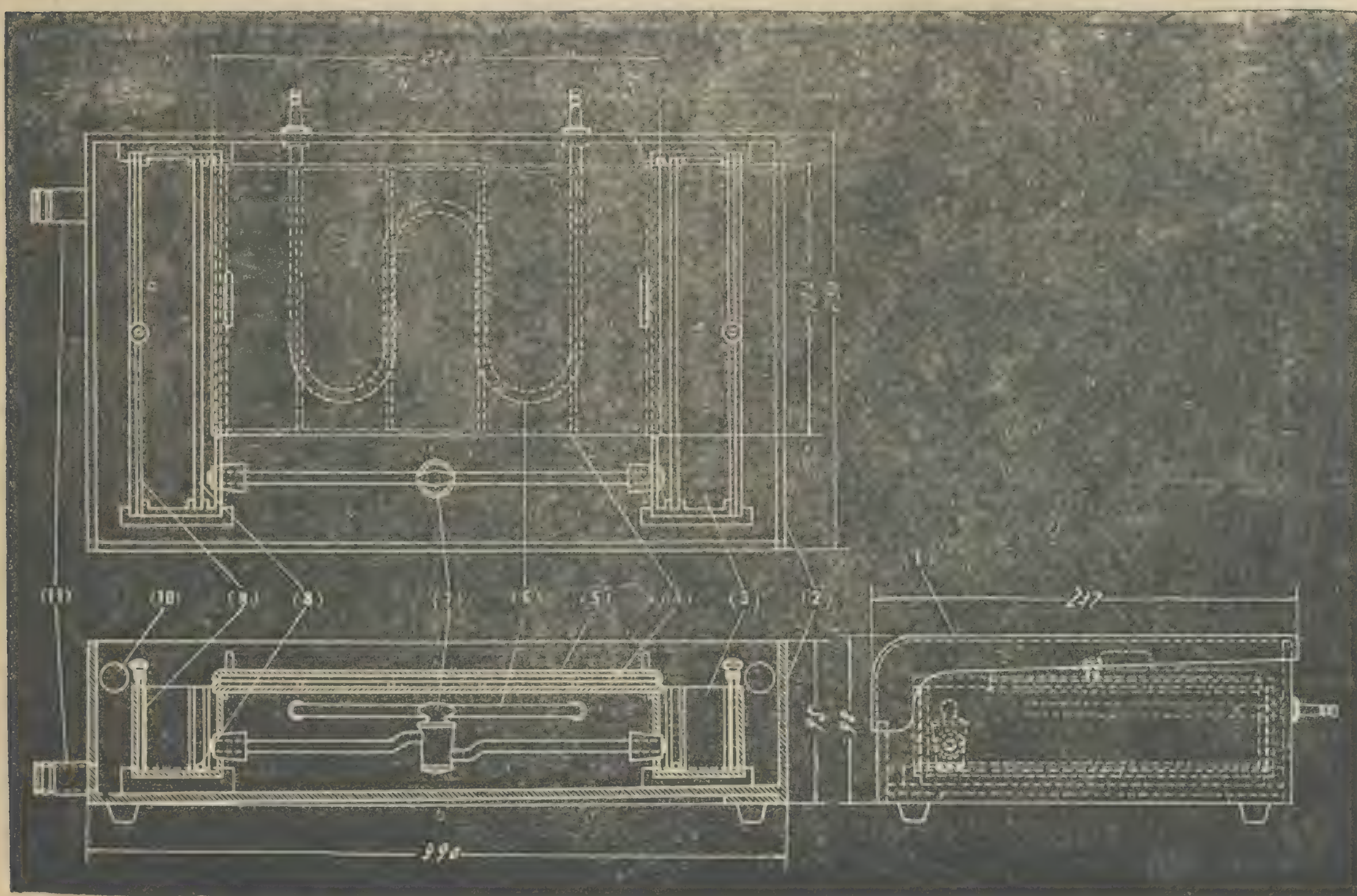
第十九節　電　泳　法[1]

Electrophoresis

電泳法的固定相通常爲濾紙，故又叫濾紙電泳法。以前被用來分離以精製氨基酸及生物鹼等。

濾紙電泳法係將可解離的檢體溶液，置於濾紙中心部份，浸濕適宜的電解質，置於電場中，由於檢體電性的差異分離開來。

電泳後的分離物，可分別由其泳動值 (Migration distance) 察測其情形。



1. 外裝箱上蓋	2. 外　裝　箱	3. 電解液槽	4. 濾紙付用蓋
5. 濾紙付用蓋	6. 冷却裝置	7. 兩槽液面調整閂	8. 濾紙張付用玻棒
9. 碳　極	10. 電極線插入口	11. 冷却水排比容	

圖31　電泳法裝置內部圖

1) 〔H.J.Mcdonald: Theoretical basis of Electrophoresis and Electrochromatography, (1956); 菅野：化學之領域, 14, 342, 413, 484, (1960)；金明儒譯：藥用植物之化學成分研究法，79 (1960)〕。

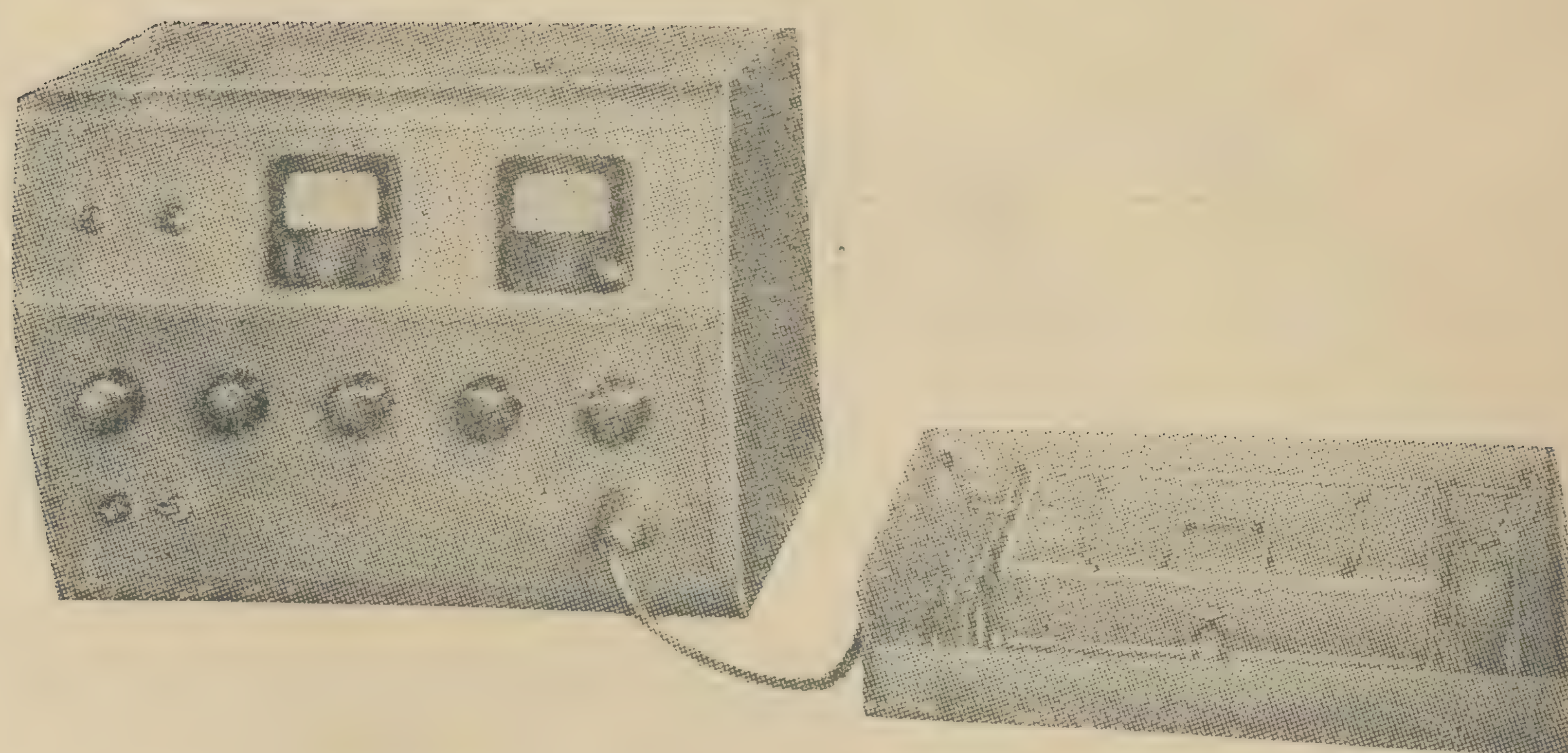


圖32 柳本平面式濾紙電氣泳動裝置 EC-2 型 Paper Electrophoresis Apparatus

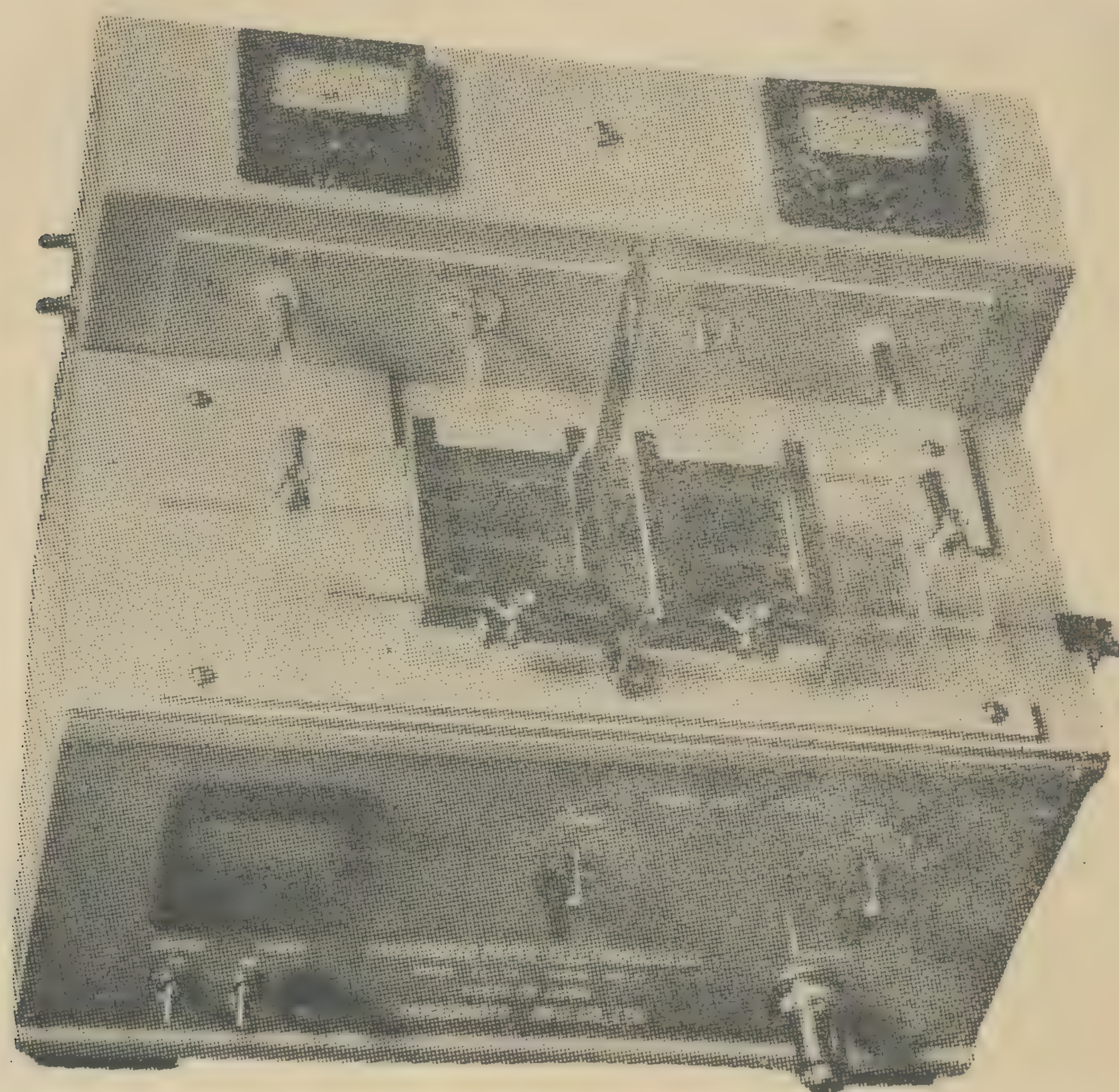


圖33 柳本濾紙泳動裝置 EC—10型

第二十節 透 析 法[1]
Dialysis

透析法通常應用到高分子的膠質或鹽類，與低分子化合物的混合物分離，是利用低分子先穿透半透膜，高分子殘留的原理。常用於固體物之分離。

〔附〕 **電氣透析** (Electrodialysis) **超微過濾** (Ultrafiltration):

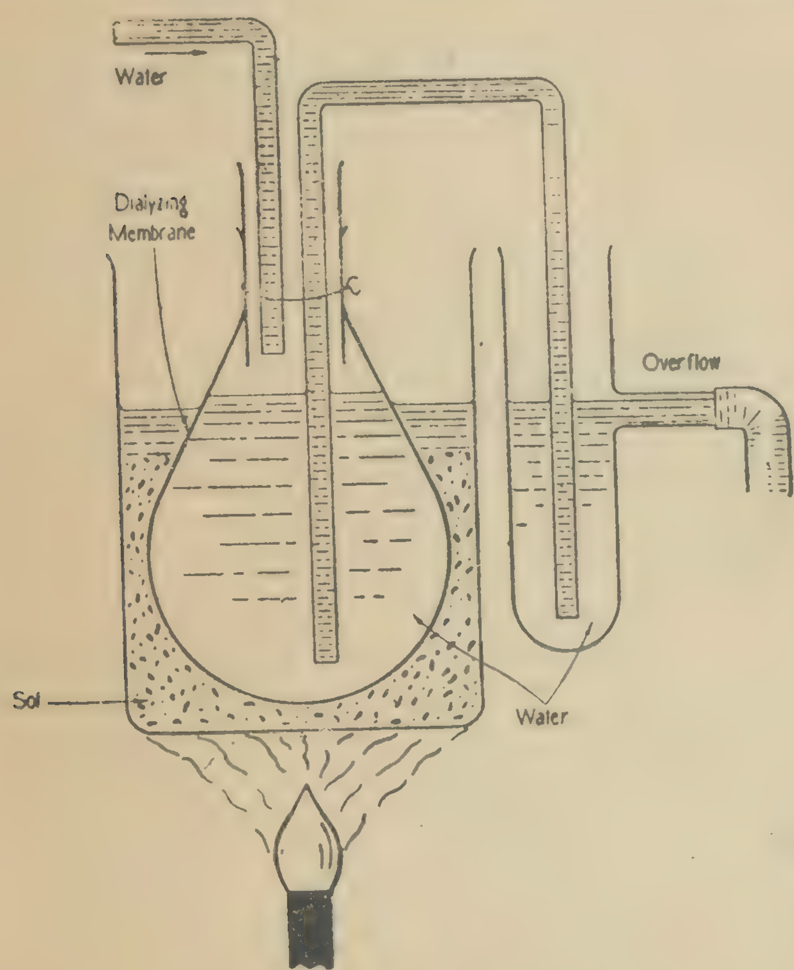


圖34 Neidle dialyzer.

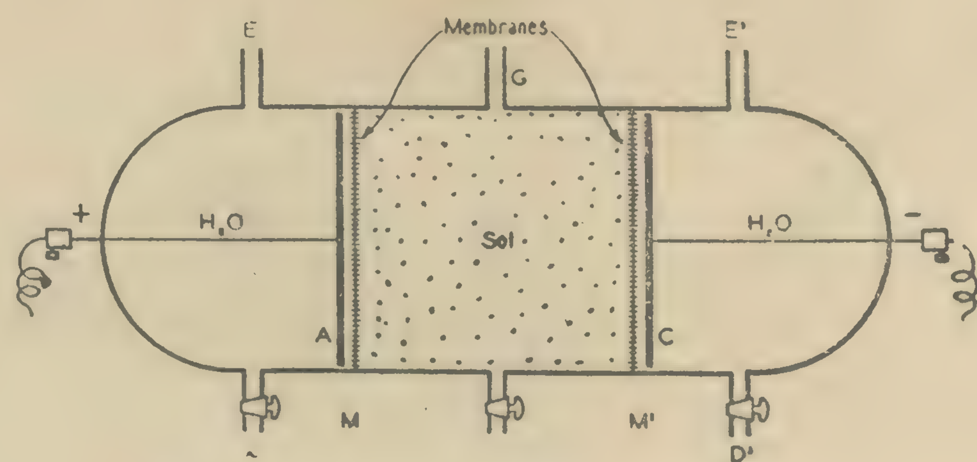


圖35 Electrodialysis apparatus.

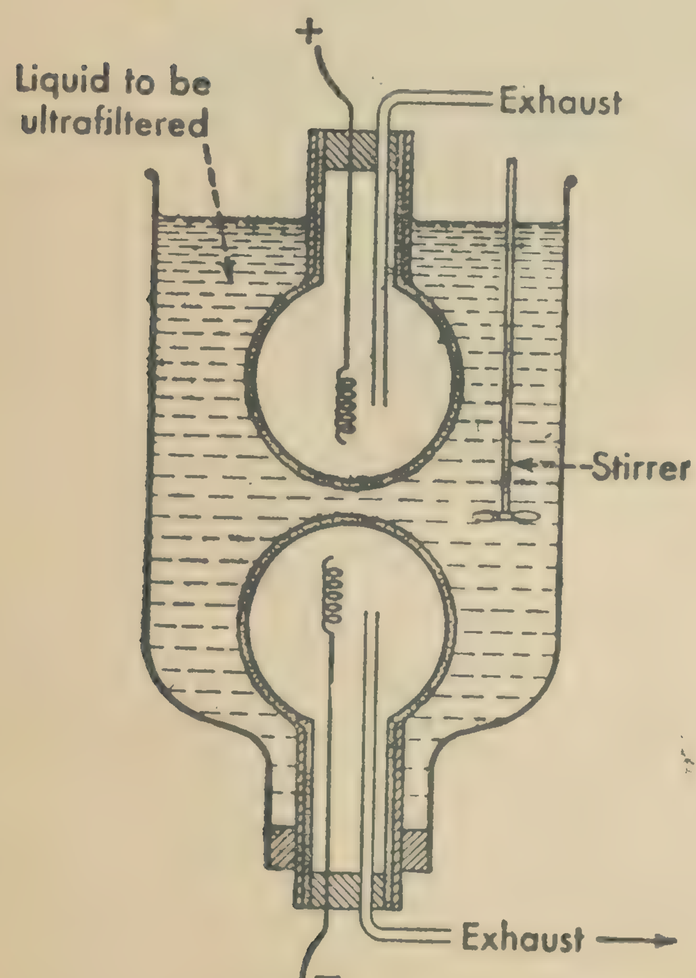


圖36 An electroultrafiltration assembly at reduced pressure.

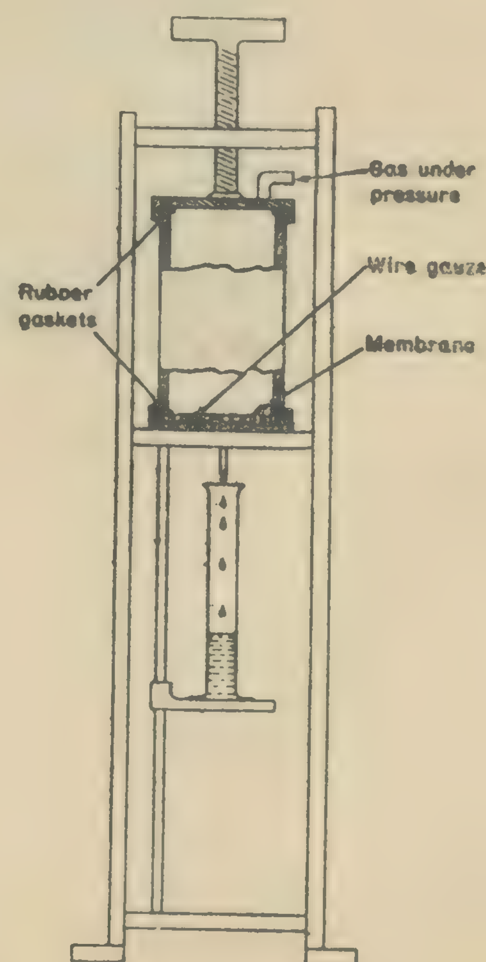


圖37 Ultrafiltration at high pressure.

1) 〔Sprowl.S.; American Pharmacy, 116~117 (1960); Martin and Cook: Remington's practice of pharmacy, 181 (1956); 稻垣勳：植物化學，24~25 (1962)，赤堀，林：化實 **2**, II, 87 (1940) ; 吉田：化講 **2**, 363 (1956)〕.

第廿一節 決定與確認
Identification and Determination

植物化學成分經抽取，單離，精製之後，其純物必須經過各種物理及化學方法加以探測其性質，並決定其所屬到底是何化物？其化學構造如何？

植物化學成分的決定，往往必須借重許多儀器，這些物理儀器如：核磁共鳴儀，紫外線光譜儀，紅外線光譜儀等，更可以廣用於其他各方面；就目前對植物成分的決定而言，物理方法檢測的結果往往比化學方法準確而方便。

一、外觀觀察

由色、香、味及晶形晶系的觀察。結晶系可分等軸 (Regular)，正方 (Tetragonal)，六方 (Hexagonal)，斜方 (Rhombic)，單斜 (Monoclinic)，三斜 (Triclinic) 等六系；晶形則有短柱形 (Prism)，針狀形 (Needle)， 葉狀 (Leaf)，板狀 (Plate) 等六種晶形；又晶形的形成恒與溶質之種類，析出時之溫度，及析出速度等因素而異。

二、融點之測定

融點測定有助於再結晶程度之參鑑。

結晶（或無晶形）定量，以眞空硫酸乾燥器或 Abderhalden 型眞空乾燥器內乾燥後測定，目前儀器的測定結果非常精確，可達小數第二位的精確數字。

融點之測定往往因起融到完全融解必有一溫度差而無法恆定，故往往以其急速分解的那一點爲分解點 (Decomposing point) 計。

由於水銀溫度計澎脹率之故，測定後之溫度可由下式修正：mp. (Correct) ＝mp.＋0.000154 (mp－t) L。

式中之 t 是水銀之平均溫度，L是浴上水銀系的溫度。

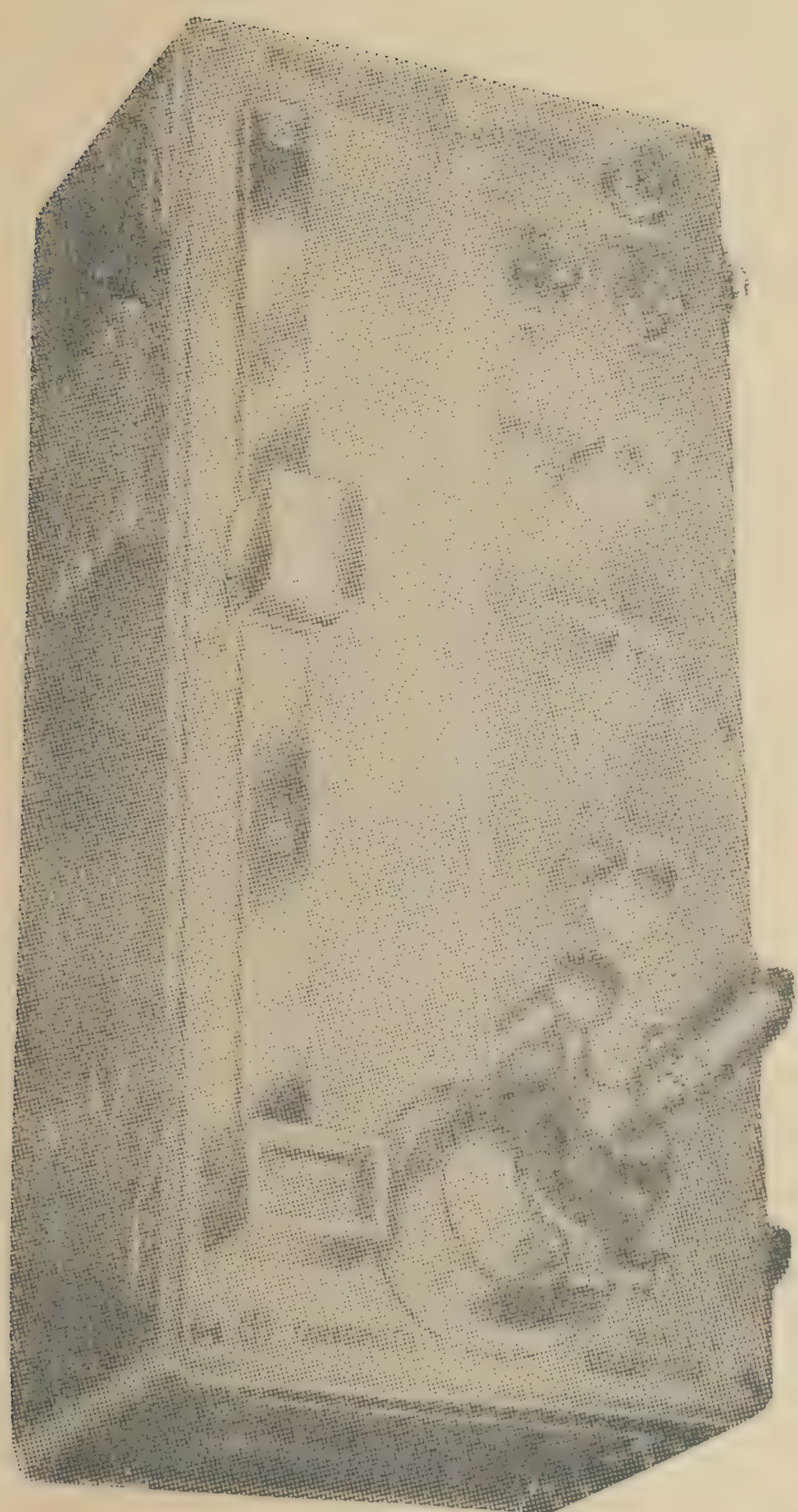


圖38 融點測定裝置

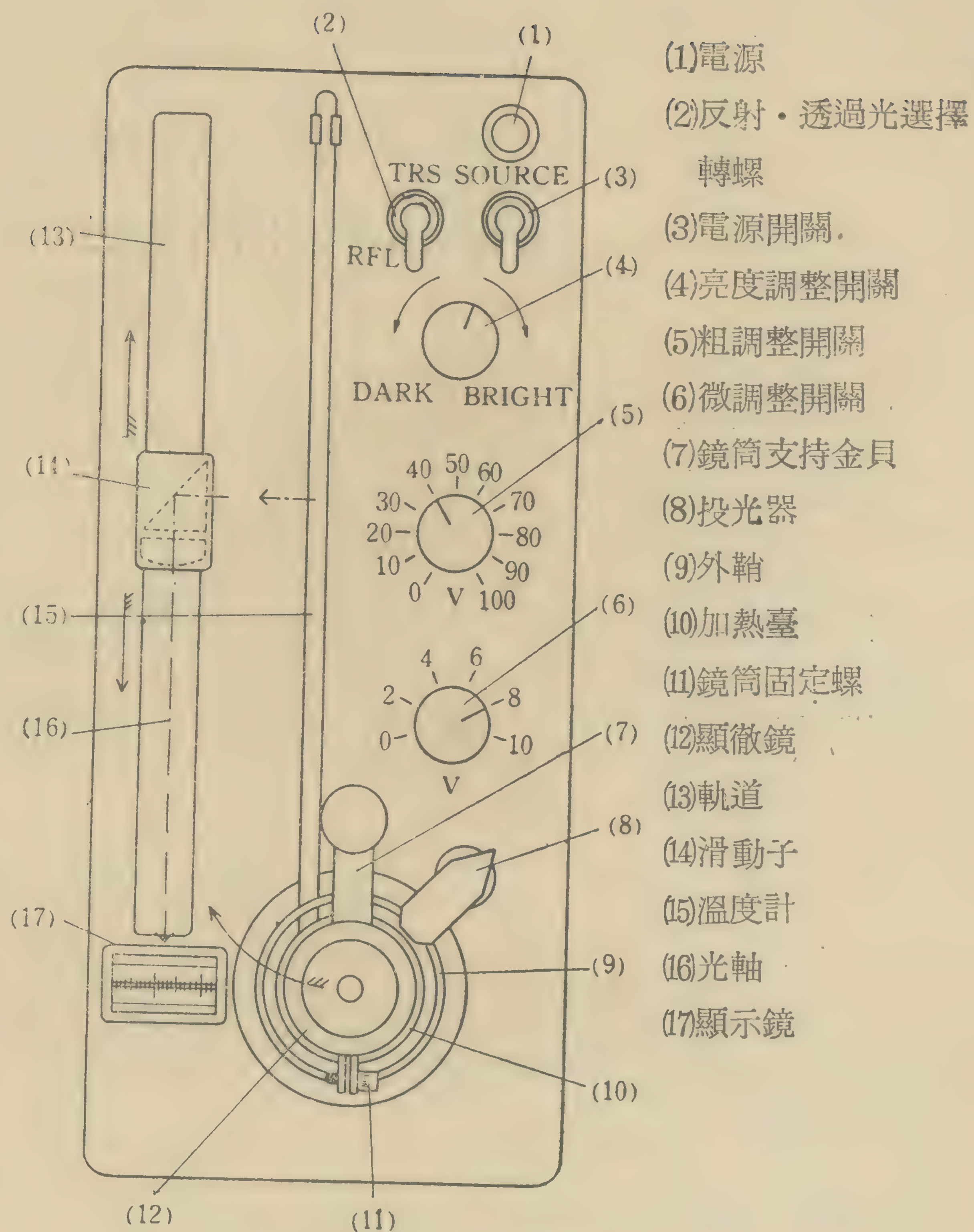


圖39 融點測定器解析圖

三、混 融 試 驗

利用相異物質混合物往往導致融點下降的原理。假如所得的結晶與其 Authentic Sample 互混後再測其融點，倘若融點不變的話，則可證明此結晶與其 Authentic Sample 可能同質，否則爲異質。例如：Diphenyl (70°C) 與 Benzhydrol (68°C) 等量互混，其融點變成48°C到 57°C間；Diphenyl 與 Nelorin (72°C) 等量互混，其融點變成44°C到 50°C 間；Nelorin 與 Benzhydrol 等量互混，其融點變成 49°C 到 58°C 之間。由下圖（圖40）可示其融點變化的情形：

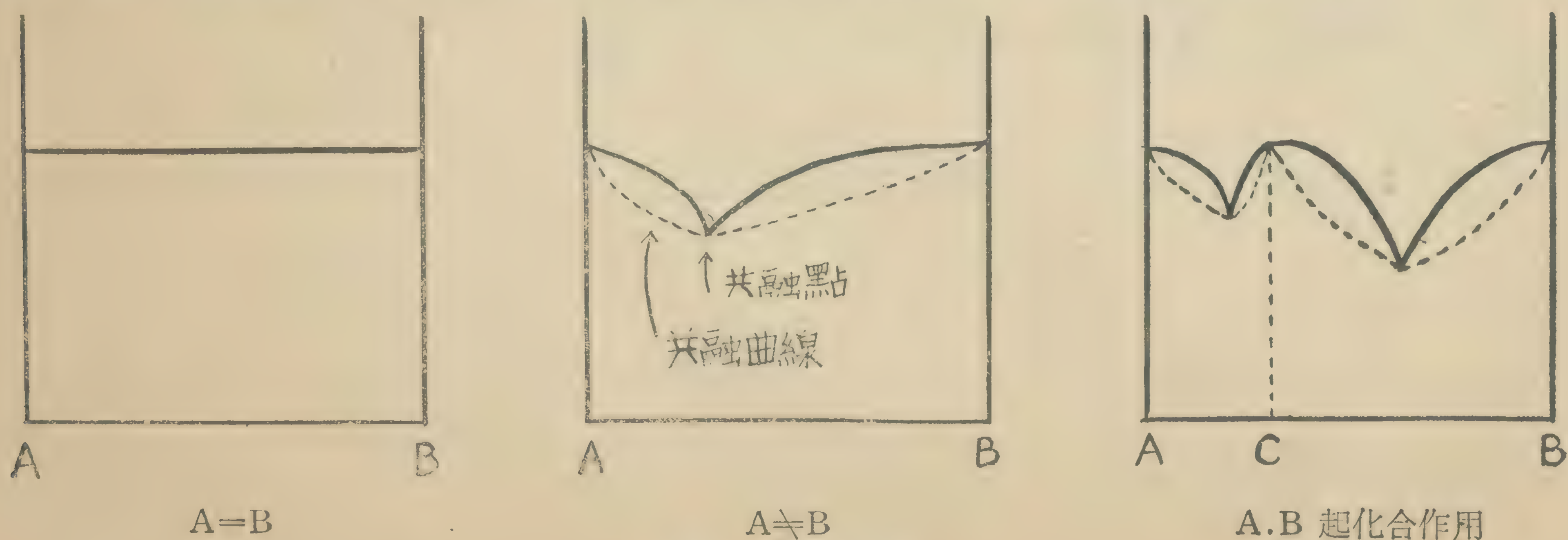


圖40 混融變化圖

四、共融點
Eutectic Temperature

是利用固相由純成分所成之凝相系的原理，將兩相異的成分研和加熱，則在相當的溫度，兩固體同時熔融，這一溫度卽爲其共融點 (Eutectic point)；通常有共融點之共融混合物，都屬於四相點 (Quadruple point) 的組成混合物。

對於共融點的觀察可以應用微量融點測定器於顯微鏡下觀察。

共融點求得後，假如有一固體爲已知，則由共融表可能察得另一物。

mp.°C	Substance	Eutectic temp. with	
		Azobenzene	Benzil
36	Heliotropin	26	26
40	Phenol	25	19
42	Menthol	32	37
42.5	Salicylic acid phenylester	26	29
50	Phenylurethane	35	36
50	Thymol	31	30
68	Azobenzene	68	50
69	Coumarin	44	47
69	Benzoic acid phenylester	43	48
80	Acetamide	66	77
80.5	Naphthalene	42	52
81.5	Vanillin	55	64
90.5	Anaesthesin	56	63
91	1.3-Dinitrobenzene	44	53
		Benzil	Acetanilide
110.5	Resorcinol	66	33
111.5	Antipyrin	72	51
		Acetanilide	Phenacetin
122	β-Naphthol	60	69.5
122	Picric acid	71	87
122.5	Benzoic acid	76.5	89
130～136	Aspirin	81	97
135	Urea	102	123
135	Phenacetin	90.5	135
135	Cinnamic acid	84	98
136	Malonic acid	63	84
		Phenacetin	Benzanilide
145～148	Quinin. HCl. $2H_2O$	96	111
149	Cinnamic acid amide	110	123
151～154	Citric acid	108	146

mp. °C	Substance	Eutectic temp. with	
		Benzanilide	Salophen*)
172.5	Hydroquinone	125	139
174	Santonin	122	143
175	Dihydroquinine	153	165
174～176	Camphor	94	119
176	Quinine	142	155
170～178	Brucine. $4H_2O$	127	149
188	Succinic acid	150	161
185～190	Cane sugar	163	173
188～190	Veronal	163	172

* *p*-Acetylaminophenol

五、溶　解　度
Solubility

固體於其溶媒中飽和存在時之濃度爲溶解度；普通以溶於 100克溶媒中溶質之克數表示之。由其溶解度大小，可分成下列等級：

Descriptive terms	Relative quantity of solvents for 1 part of solute
Very soluble	less than 1 part
Freely soluble...........................	from 1 to 10 part
Soluble	from 10 to 30 part
Sparingly soluble	from 30 to 100 part
Slightly soluble........................	from 100 to 1000 part
Very slightly soluble	from 1000 to 10000 part
Practically insoluble	more than 10000 part

六、沸　　點
Boiling Point

沸點測定的原理是利用液體的表面蒸氣壓等於大氣壓時謂之沸騰的原理。

沸點 (bp.) 恆隨壓力而變，因此，測定時可用減壓沸點，常壓沸點及減壓表製成計算圖表來比較。

一般測定的方法有蒸餾法及微量測定法。

蒸餾法是利用一般蒸餾裝置，蒸餾瓶內必須置放沸石，蒸餾90°C 在以下者利用水浴，90°C以上者用油浴；所蒸出來的蒸氣120°C～200°C者用水冷却，200°C以上者用空氣冷却器。

微量測定法的一般裝置如圖41，內徑約 1.5cm，長約 30cm 的薄層毛細玻管，其下端離液面 3cm；圖42裝置，內徑5mm，長3cm，的毛細玻管。

一般沸點表示法以大氣壓 760mm，水銀高壓力爲準，因氣壓與沸點成正比，故當大氣壓非一大氣壓時，所測得的沸點必須加以補正。

設實測之沸點 t ，一大氣壓時之沸點T，測定時氣壓與標準大氣壓之差爲△P，則

$$T = t + (0.03 + 0.00011\,t)\,\triangle P.$$



圖41　沸點微量測定法（I）



圖42　沸點微量測定法（II）

七、比重之測定
Determination of Specific Gravity

是應用於純液的確認，濃度的比較等等，液體比重的測定誤差不可超過 0.1 ，換句話說，比重相差 0.1 以上的兩液體表示是兩異物。

測定比重的方法可利用 Hydrometer, Baume's specific gravity meter, Alcohol meter, 定溫下測定的 Pycnometer, 以及各種比重瓶來測定。[1]

八、屈折率之測定
Determination of Refractive Index

屈折率是化物物理性質中的恒數 (Constant) 之一，故由屈折率的探測仍然可以知道化物的純

1)〔荒木　峻：分析化學實驗指針，化學同人社，(1964)；N. D. Cheronis: Semicro-experimental organic chemistry (1960)〕。

度並加以確認。

屈折率的測定是應用光學的原理，若入射角 i，反射角爲 r，則屈折率 N.

$$N=\frac{\operatorname{Sin} i}{\operatorname{Sin} r}$$

又設檢液的比重爲 d，利用特定的光線（D線）來測定，則可以得到比屈折率 $[N]_D$ (Specific refraction)：

$$[N]_D=\frac{N^2-1}{N^2+2}\times\frac{I}{d}\text{.................Lorenz Lorentz equation}$$

屈折率受溫度，比重，光波波長，壓力諸外因子的影響，而比屈折率則與外因子無關。

比屈折率與化合物分子量的乘積，稱爲分子屈折率 (Molecular refraction)，

$$MR=\frac{N^2-1}{N^2+2}\times\frac{M}{d}$$

由多數有機化合物研究的結果，與原子屈折率(Atomic refraction)有關，應用在原子屈折率且可避免 L. L. equation 的誤差：

$$MR=n[A]+m[B]+p[C]$$

屈折率的測定可利用 Pulfrich's 或 Abbe's refractometer。[1]

※ 原子屈折率（D線）：

元素結合形式	原子屈折率	元素結合形式	原子屈折率
H	1.100	N ($-NO_2$)	6.761
Cl	5.967	N ($-NH_2$)	2.322
Br	8.865	N ($=NH$)	3.602
I	13.900	N ($\equiv N$)	2.840
S (−SH)	7.800	C	2.418
O (−OH)	1.525	CH_2	4.618
O ($R-O-R^1$)	1.643	F (Double bond)	1.733
O($\frac{R}{R}>$CO)	2.211	F (Triple bond)	2.398

九、比旋光度 (Specific Rotation) 之測定

於互相垂直的二個 Nicol 稜鏡之間，放入某種化合物時，其偏光面卽發生變化；此種性質謂之「旋光性」或「光學活性」(Optical activity)，而對於旋光之程度，也就是比旋光度。

設若 α 爲旋光角之實值，L 爲液層之長度 (dm.)，ρ 爲密度 (g/ml)，$[\alpha]_D^t$表 t °C 液體對於

1) 〔山口一孝：植物成分分析法，(上)，87～90 (1959)〕。

鈉之D線所示之比旋光，C爲溶液 1 ml. 中旋光性物質之克數，則：

$$[\alpha]_D^t=\frac{\alpha}{L\times C}=\frac{\alpha}{L\times\rho}$$

比旋光與波長，溫度及分子構造有關，但不依液層之長度，密度及濃度而變之常數 (Constant)。又以 $[M]_D^t$ 之符號代表分子旋光，通常依以分子量與比旋光度相乘積之1/100表示之，則：

$$[M]_D^t=\frac{M[\alpha]_D^t}{100}$$

凡含有不對稱碳原子 (Asymmetric carbon) 的化合物之結晶或溶液，皆有光學活性，亦皆有一定的比旋光度。

十、分子量的測定法
Determination of Molecular Weight

分子量的測定法可分爲二部份；一部份是化學測定法，一部份是物理測定法。

1. 化學測定法：

1. 中和滴法：以鹼性液滴定 Carboxyl group 。

$$分子量(M)=\frac{檢體重量(g)}{0.1N\ NaOH\ 的\ c.c.數}\times 1000$$

2. 重量法：

$$分子量(M)=酸性鹽之分子量\times\frac{酸性鹽的克數}{殘餘金屬的克數}-酸性鹽分子量+1.008$$

2. 物理測定法：

※ 冰點下降法 (Cryoscopic method, Rast's method)：設溶媒（非電解質）L，非揮性物質 S，冰點下降度數 $\triangle t$，分子量M，溶媒 1000克中溶解 1 分子溶質時冰點下降度爲K，則

$$M=\frac{S\times K}{L\times\triangle t}\times 1000$$

Beckmann's Thermometer 往往被用來裝置測定冰點下降度用。

十一、結晶水測定法

結晶於 110°C～130°C 及減壓下恆量乾燥，以所減的重量比照百分濃度計算結晶水的克分子數。

$$結晶水(\%)=減量\times 100/檢體之重量$$

$$又\ \log(\%)=\log\ 減量-\log\ 檢體量+2$$

十二、主要功能基 (Functional group) 及其他的檢出反應[1]

植物成分中有由含氧 (Oxygen) 的原子團所構成者，這些原子團爲醇及酚型 (Alcohol & Phenol type) 的羥基 (-OH, Hydroxyl radical) ，甲氧基 ($-OCH_3$ ，Methoxyl radical) ，甲烯二氧基 ($-O-CH_2-O-$; Methylene dioxyl group) ；或爲醛及酮型 (Aldehyde & Ketone type) 的羰基 ($>C=O$, Carbonyl radical)；或爲醇式羥基 (Enol form hydroxyl, $-CH(OH)=CH-$)；羥基元 (Carboxyl group, $-COOH$) ；內酯 (Lactone, $-CO-O-$)，醚式氧基 (Ether form oxygen radical, $-O-$) ；酯式結合基 (Ester combind group, $-CO \cdot O \cdot R$) 等；亦有含氮 (Nitrogen) 的原子團者，例如各級的胺類 ($-NH_2$, $>NH$, $\equiv N$, $=N\langle{}^{X}_{R}$)及N-甲基(N-methyl, $>N-CH_3$) 等是也。而由碳相互結合的原子團，在確認反應上主要的是雙鍵基 (Double bond, $-CH=CH-$)，共軛雙鍵基 (Conjugated double bond, $-CH=CH-CH=CH-$) 與活性甲烯基 (Activated methylene group, $-CO-CH_2-CO-$) 等。除由以上化學方法檢出外，還有濾紙界面層析法 (Paper Partition Chromatography, P.P.C.)，薄層層析法 (Thin-layer Chromatography, T.L.C.) ，紫外線吸收光譜學 (Ultraviolet absorption spectroscopy, UV) ，紅外線吸收光譜學(Infrared absorption spectroscopy, IR)，核磁共振吸收光譜學(Nucler Magnetic Resonance absorption spectroscopy, NMR) 等，對原子團的確認皆佔重要地位。現在就以化學檢測法分述於下：

1. —OH的檢測（醇、酚）：

(a) 硝酸鈰的呈色反應 (Revelation of Cerium nitrate) ：

$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 或 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 20公克，以 $2N$ HNO_3 50毫升 (ml.) 加溫溶解之；取此試液 0.5ml ，加水（或 Dioxane）3ml，然後滴加檢液 4 ～ 5 滴，則由黃色變爲紅色。

〔註〕 酚之水溶液則生成綠褐色沉澱 ，於 Dioxane 中則呈深紅～褐色； C_{10} 以上者則呈色微弱。Sugar, Tartaric acid, 與 Salicylic acid 等亦呈陽性反應。芳香胺 (Aromatic amines) 亦有呈色沉澱。

(b) Schotten Baumann 反應：

檢液與 Alkaline benzoylchloride 作用則生成 Benzoylester(C_6H_5COOR)：



$$C_6H_5COCl + R-OH \longrightarrow C_6H_5COOR + HCl$$

1) 〔H.Meyer: Nachweis u. Bestimm.Organ. Verbind (Springer) 〔1933〕; G. klein: Handb. d. Pflanzenana, Bd Ⅰ. 〔1931〕; Houben-Weyl, E.Müller: Die Methoden der Organ. Chem Bd Ⅱ. Analytische Methoden (G-Thieme) 〔1953〕; Shriner: Systematic Identification of Organ. Comp. (CJ.Wiley)〔1948〕；舘久保：有機化合物確認法（上、中、下）（養賢堂）〔1953〕；藤田：有機定性分析（共立社）〔1953〕；百瀨：有機定性分析（廣川書店）〔1950〕；水野：有機定性分析法（共立全書）〔1956〕。

胺 (Amines) 亦有此反應。

(c) **氯化鐵反應**〔Ferric chloride ($FeCl_3$) reaction〕:

含酚基 (Phenol group) 的水溶液加1% $FeCl_3$ 溶液 1～2 滴，則有呈色反應：

(i) 綠色者： Catechol, β-Naphthol.

(ii) 青色者：Cresol, Hydroquinone, Phloroglucinol.

(iii) 紫色者： Phenol, Resorcinol, Salicylic acid, α-Naphthol.

(d) **Xanthogenic acid 反應：**

檢體（少量）滴加 1 滴 CS_2 (Carbon disulfide)，再放入一小粒 NaOH，並振搖之，然後再滴加 1～2 滴 1 %鉬酸銨 (Ammonium molybdate, 1%)，以稀硫酸 (dil. H_2SO_4) 酸化(Acidify)，再滴加數滴氯仿($CHCl_3$)；則1級與2級醇於氯仿層 (Chloroform layer) 呈紫色：



$$R{\cdot}OH + CS_2 + NaOH \longrightarrow S{=}C(OR)SNa + H_2O$$

但 $-CH_2-CO-CH_2-$，則呈紅褐色。

(e) **氨基甲酸乙酯生成反應** (The reaction of Urethane formation)：

1°,2° 醇（1 公克）加 Phenol-, α-Naphthyl-, *p*-Nitronaphthyl-isocyanate (0.5ml)，必要時可稍加溫；若是酚，則加 2～3 滴脫水吡啶 (Dehydrate pyridine) 或 $N(C_2H_5)_3$ (Triethylamine，三乙基胺) 當作催化劑，冰冷之，同時以玻棒攪動，析出結晶，濾取、乾燥，測定 m.p. 以確認。



$$R{-}OH + OCN{\cdot}C_6H_5 \longrightarrow ROOC{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$$

若有濕氣時則會生成尿素衍化物 (Urea derivatives)，所以檢體必須完全無水。

(f) **加金屬鈉而發生氫氣 (H_2) 的 反應：**

乾燥試管中加入少量的乾性甲苯 (Toluene) 或二甲苯 (Xylol, Xylene)，再放入鈉小粒煮沸之，冷後充分乾燥，然後加入檢體，若有氣泡發生則為陽性反應。羧基(Carboxyl group, -COOH)，醇式羥基 (Enol form -OH)，結晶水，濕氣，及其他含有活性氫的物質皆呈陽性反應。

2. Phenol, Enol (β-Ketonic acid, β-Diketone) 的檢測：

(a) **氯化鐵反應** ($FeCl_3$ reaction)：

檢體水溶液或醇溶液中加入一滴 1 % $FeCl_3$ 試液，若 $FeCl_3$ 之色變化則為陽性反應。通常酚類之水溶液中多呈陽性。

(b) **Phenolate, Enolate 的生成反應：**

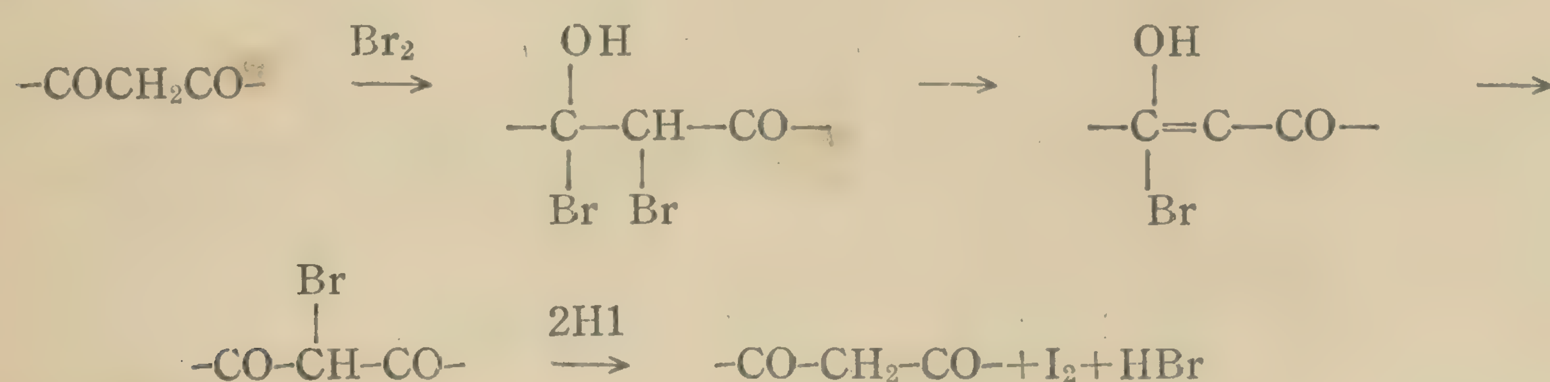
檢體（微量）加入 1～2 滴 1*N*-KOH 試液使檢體溶解，（但環狀及高級醇類則不溶），次用毛細管通入 CO_2，再滴加 $NaHCO_3$ 溶液，則原檢體呈白濁狀析出即為陽性反應。（但碳酸 Carboxylic acid 則呈陰性反應。）

(c) **銅鹽反應** (Copper salt reaction)：

檢體（少量）以乙醚溶之，加入醋酸銅 (Cupric acetate) 水溶液，振搖之，則乙醚層呈青綠色，表示有 Enol 的存在，而 Phenol 則為陰性反應。

(d) **Brom 反應：**

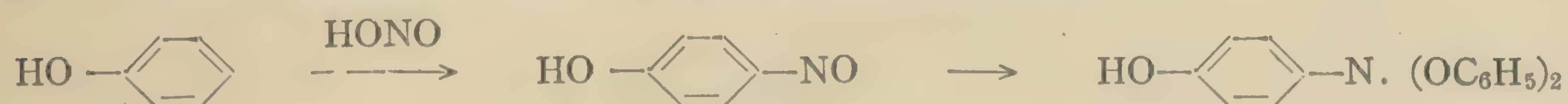
檢體的水溶液或氯仿溶液，滴加一滴溴水飽和液（呈黃色），次加 $NaHCO_3$ 飽和溶液脫色，然後加入 1 滴 5 % KI 溶液及澱粉糊液，若呈青藍色則表示 Enol 的存在；若有溴化物 (Bromide) 析出則為酚 (Phenol)，此乃因 HI 對其無作用也，至於 Enol 則有 I_2 的游離。



(e) **Liebermann nitroso 反應：**

亞硝酸鹽（小片）加 conc. H_2SO_4 (2ml)，再加入0.1 公克 的 Phenol 溶解後卽有青綠色呈現，此際加入過量的鹼性溶液則呈現美麗的青藍色。硫酚 (Thiophene)、吡咯 (Pyrrole) 亦呈陽性反應。

酚 (Phenol) 的對位 (*p*-position) 有置換基時呈陰性反應：



3. 醛基的檢測 (Detection of Aldehyde)：

(a) **銀鏡還原反應：**

檢體（微量）滴加 4～5 滴 Tollen 氏試液，振搖後靜置，若含脂肪族醛或芳香族醛則呈銀鏡或黑褐色沉澱。而氫醌 (Hydroquinone)，雷瑣辛 (Resorcinol)，沒食子酚 (Pyrogallol)，焦兒茶醇 (Pyrocatechol)，及沒食子酸 (Gallic acid)等亦呈陽性反應。

(b) **Fuchsin 亞硫酸反應：**

檢體（微量）滴加 4～5 滴 ***Fuchsin sulphruous acid 試液**，振搖 1～2 分鐘，若呈紅～紫色則為陽性反應，加熱後則顏色消失。鹼類，有機酸的鹼性鹽，氧化性物質等亦有呈色反應。

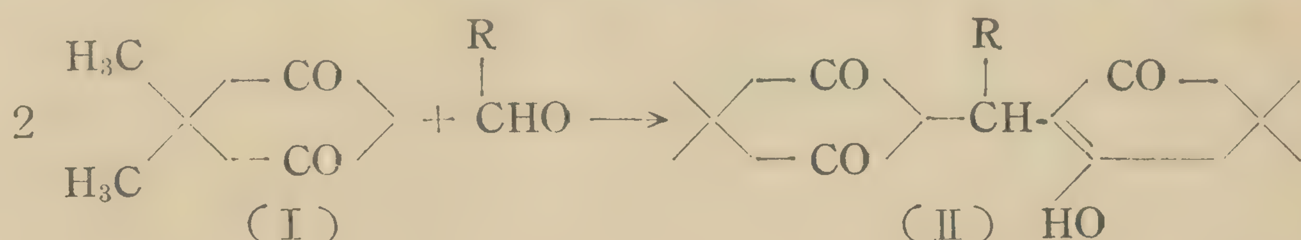
〔註〕：* 純洋紅 (Pure fuchsin) 或鹽酸鹽 0.2 Gm. 加 SO_2 飽和水 10ml.使溶，靜置至無色時再加水 200ml. ，卽得。（密栓貯藏之）。

(c) **Fehling 試液反應：**

檢體 0.5ml. 加等容量的 Fehling 試液或 Benedict 試液，煮沸，若有紅色的氧化亞銅 Cu_2O 析出，則為脂肪族、或芳香環的非直結醛基 (-CHO)。而芳香環直結的醛基對此反應則呈陰性。

(d) **Dimedone 縮合反應**[1]：

檢體的水溶液或醇溶液加 Dimedone (Ⅰ) 的 5～10%醇溶液，放置後即有結晶性縮合物 Dimethone (Ⅱ)析出；測定(Ⅱ)的融點 (m.p.) 並與文獻值比較。



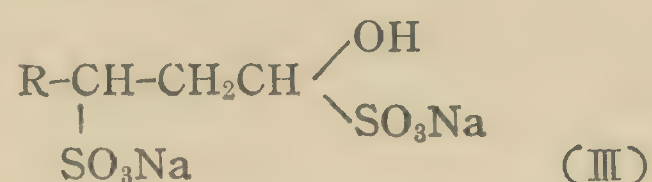
4. 一般羰基化合物的檢測 (Detection of Carbonyl compound):*

(a) **亞硫酸氫鈉之附加反應：**

新配製的40% $NaHSO_3$ 水溶液 12ml 加 EtOH 3ml 所成的溶液 1ml 加入檢體 0.3ml 或 2Gm，激烈振搖後靜置，則有附加物產生（酮之附加物析出很慢），此時再加稀硫酸、碳酸鈉溶液煮沸之，則原來的 >CO 體再生。

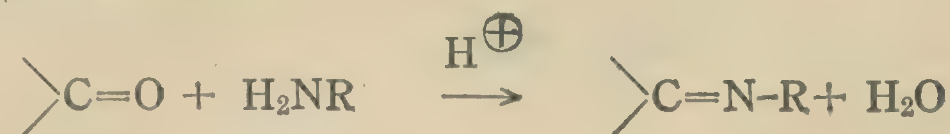


若爲 R-CH=CH-CHO 型（例：桂皮醛、檸檬醛 Citral）時 2 分子 $NaHSO_3$ 附加則生成(Ⅲ)型化合物，此很難再生成原化合物；若加少量之 $NaHSO_3$，則生成 R·CH=CH-CH(OH)SO_3Na



(b) **縮合反應** (Condensation) ：

檢體與下述的羰基試劑混合，於常溫或加熱時脫水而生成結晶性縮合物。測定精製後之融點，並與文獻值比較。



（試藥）	（縮合物）
Hydroxylamine, NH_2OH	⟶Oxime, RCH=NOH
Semicarbazide, $NH_2CONHNH_2$	⟶Semicarbazone, RCH=N-$NHCONH_2$
Hydrazine, NH_2NH_2	⟶Hydrazone, RCH=N-NH_2; azin, RCH=N-N=HCR
Phenylhydrazine, $C_6H_5NHNH_2$	⟶Phenylhydrazone, RCH=NNH·C_6H_5

〔註〕 *p*-nitro-, 2,4-dinitro-, *p*-bromo-phenylhydrazine 等亦可用此法檢測。

5. 甲基酮 (CH_3COR) 的檢測 (Detection of Methyl ketone):

(a) **碘仿反應** (Iodoform reaction) ：

檢體（少量）滴加數滴碘試液 I_2 T.S.；(I_2 1gm.，KI 5gm，水15ml)，再加入

1) 〔Vorländer: ZaC. **42**, 46 (1929); Weinberger: IEC Ana. Ed. **3**, 365 (1931); Hovning: JOC. **11**, 95 (1946)〕。

* 〔Aldehyde, Ketone 通用〕

10% NaOH 試液至碘色消失爲止，加溫後放冷，即有 CHI_3（碘仿）之黃色六角板狀晶析出（鏡檢！），其 m.p. 爲119°C～121°C。

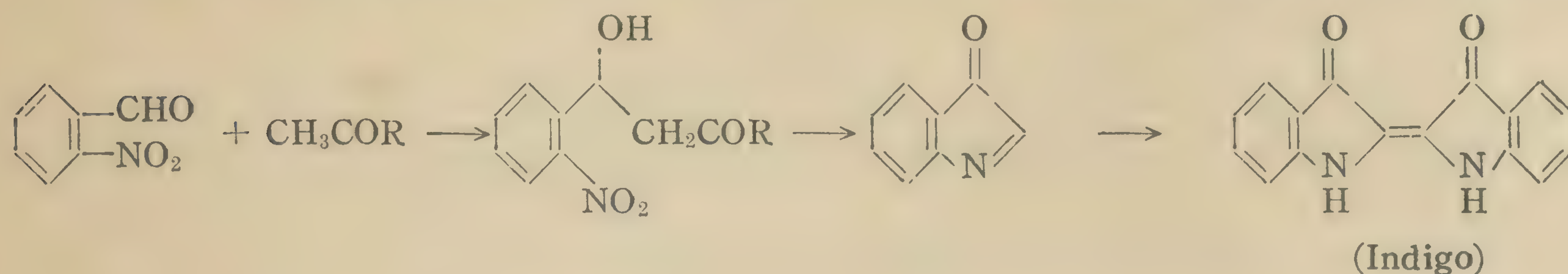
CH_3CHO, $RCOCH_2COR$, CH_3CH_2OH, $CH_3CH(OH)R$, 等亦呈陽性反應。



$$CH_3COR+3NaOI \longrightarrow CI_3COR \xrightarrow{NaOH} CHI_3+NaOOCR$$

(b) **靛反應** (Indigo reaction)：

檢體（微量）加 *o*-Nitrobenzaldehyde（微量）及1*N* NaOH 試液 1 滴，在水浴上加溫，冷後滴加數滴氯仿 ($CHCl_3$)，則有青色呈現；若有酒精存在時則對此反應有妨害。



6. 1,2-或 α-Diketone 的檢測 (-CO•CO-):

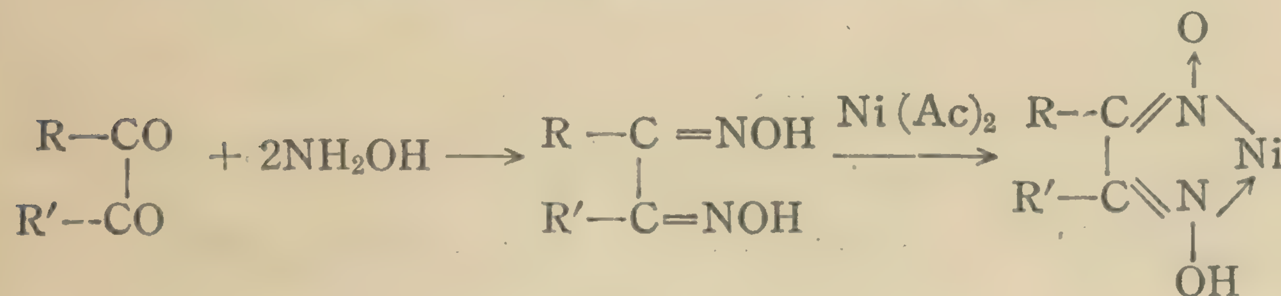
(a) **Quinoxaline 反應：**

檢體的水溶液；醇溶液或醋酸溶液加等克分子數的 *o*-Phenylenediamine，加熱則產生 Quinoxaline，再加濃鹽酸 (conc. HCl) 則有黃～紅色的呈色反應。



(b) **Glyoxime-Ni 反應：**[1]

檢液 1 滴加入 1 滴 Hydroxylamine 溶液 ($NH_2OH \cdot HCl$ 1gm，醋酸鈉 1gm，水 2ml.)，於水浴上加溫後，取上澄液 1 滴於濾紙上，然後再滴上 1 滴 5 %醋酸亞鎳水溶液 (5% Nickel acetate aq. solution)，立即通以氨氣 (NH_3 gas) 則呈現強的黃～赤色。（脂肪族與脂環族 Dioxo 體亦呈陽性反應）。



7. 1,3-或 β-Diketone 的檢測 ($-CO \cdot CH_2 \cdot CO-$):

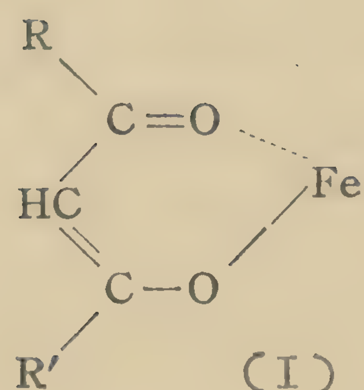
(a) **錯鹽反應** (Reaction of complex salts)：

檢體與新配製的濕潤 $Fe(OH)_3$ 混合，振搖後則有（I）型的深紅色結晶生成；此結晶物可溶於苯。

除鐵外其他還有：$Cu(OH)_2$ 呈青色，$Co(OH)_3$ 呈暗綠色，$Cr(OH)_3$ 呈紅紫色的反應。

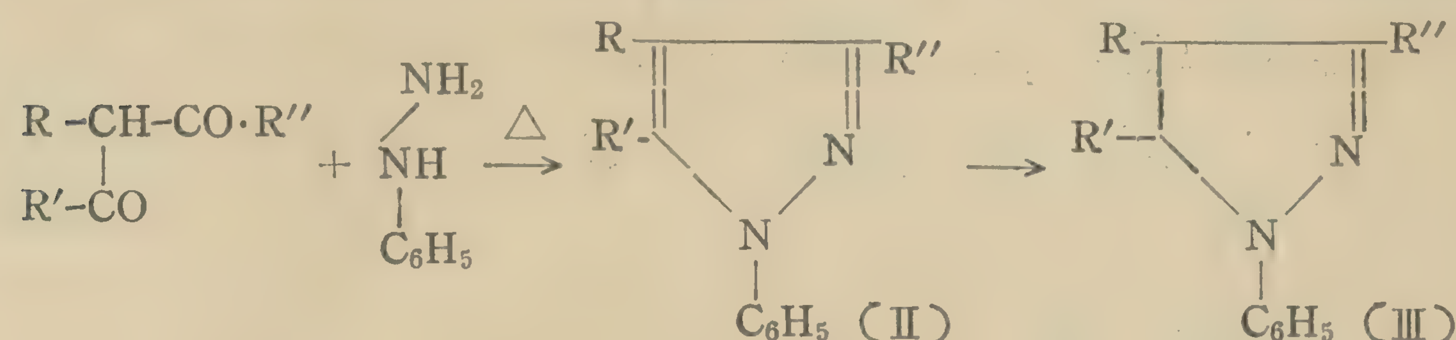
---

1) 〔石館：Microchem. Act. 3,283 (1938)〕。



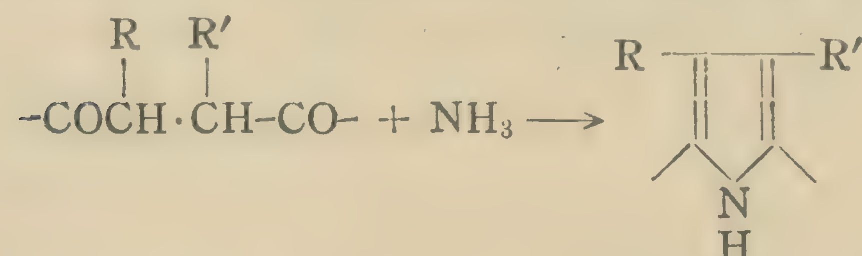
(b) **吡啶反應** (Pyrrazole reaction)：

檢體與 Phenylhydrazine 共熱則生成 Phenylpyrrazole 體 (II)，此易還原成 Pyrrazoline (III)，此時加濃硫酸及 $NaNO_2$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 則呈現紫紅～青色。



8. 1,4—或 γ-Diketone 的檢出 (—$CO\cdot CH_2\cdot CH_2$—CO—)

★ **吡咯的生成反應** (Reaction of Pyrrole formation)：檢體 (少量) 加氨水 (NH_4OH solution) 或氨飽和醇 1ml. 於水浴上煮沸 5～10 分鐘以除 NH_3，然後依照**松材反應** (**Pine-splint reaction**) 行之，即放微量檢體於松柏材之小片上，滴加 1 滴乙醇及 1 滴濃鹽酸，則有血紅，紫紅或綠色的呈色反應。(此乃表示含有 Pyrrole, Furan, Indole, Coumarone, Carbazole 及其衍化物等)。



9. 活性甲烯基的檢測 (Detection of Active methylene):

(a) **Ehrlich 氏試藥反應：**

檢液 1 滴加乙醇 2～3 滴，*p*-Dimethylamino-benzaldehyde 5% EtOH 溶液 1 滴及 30% NaOH 溶液 2～3 滴，然後靜置或在水浴上加溫則有黃～紅～紫色呈現。Acetone, Acetophenone, Resorcinol, Orcinol, Phloroglucinol, Pyrrole, Indole, Furan, Digitoxin 及 Vitamin C 等亦有此反應。



$$R\text{-}CO\cdot CH_3+OHC\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \longrightarrow RCO\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot N\cdot(CH_3)_2+H_2O$$

(b) **Legal 反應：**

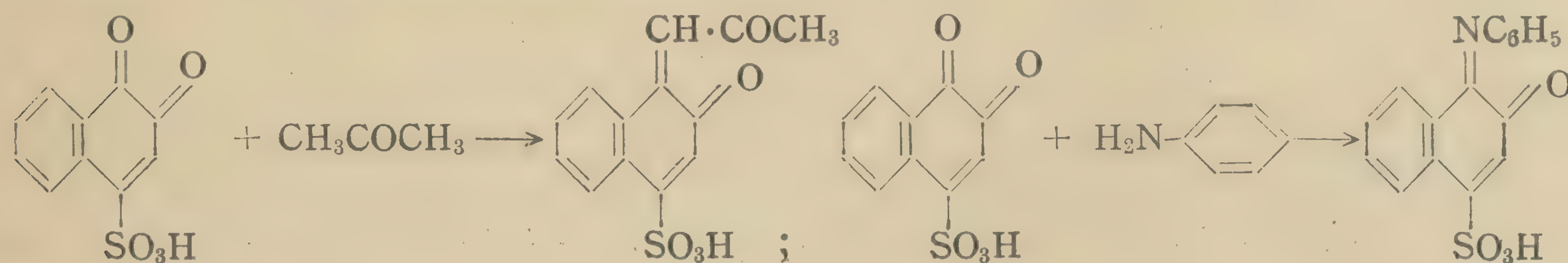
檢液 1 滴置於磁製呈色板上，滴加 1 滴 5 %Na-nitroprusside 液及 1 滴30%NaOH 液，稍候再加 1～2 滴冰醋酸 (Glacial acetic acid)，立即有紅～褐～紫～青色的呈色反應。



$$Na_2[Fe(CN)_5NO]+C_6H_5COCH_3+NaOH \longrightarrow Na_3[Fe(CN)_5ON\cdot CH_2CO\cdot C_6H_5]+H_2O$$

(c) **Naphthoquinone sulfonic acid 反應：**

檢體的水溶液或醇溶液滴加2滴 1.2-Naphtho-quinone-4-sulfonic acid-Na 的50%醇飽和溶液，及2滴 0.5*N* NaOH 試液，立卽或稍後有黃～紅～褐～紫～靑色的特有呈色反應。（此反應亦能使第一級胺呈色）。



(d) **Raymond 反應：**

置檢體的乙醇溶液1滴於濾紙上，滴加1滴 *m*-Dinitrobenzene EtOH 溶液及1滴 2% NaOH 試液，則有紅～紅紫色的呈色。（活性 $-CH_2-$ 或 $-CH_3$ 亦呈陽性）。

(e) **錯鹽反應：**〔參照7(a)〕

10. 醯類的檢測（略，參照第九章）

11. Methoxyl 基的檢測 ($-OCH_3$): [1]

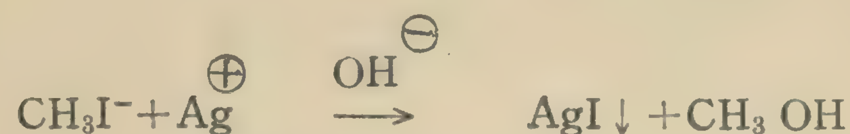
(a) **Zeisel 氏定量法** (Zeisel's Gravimetric method)：

含有 $-OCH_3$ 基的化合物與氫碘酸 (HI, Hydriodic acid) 煮沸，所產生的 CH_3I 再與 Alcoholic $AgNO_3$ 作用而得 AgI 沉澱，秤此沉澱物之量卽可作爲 $-OCH_3$ 的定量。

計算法： Log CH_3O(%)=Log AgI+Log F+(1-log檢體基)；LogF (CH_3O-)=12110, LogF(C_2H_5O-)=28306 AgI 的重量爲實測值加 0.12mg。



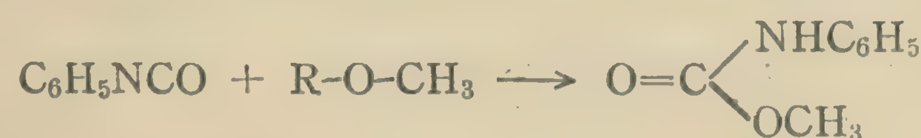
$$ArOCH_3 + HI = ArOH + CH_3I$$



$$CH_3I^- + \overset{\oplus}{Ag} \xrightarrow{OH^{\ominus}} AgI\downarrow + CH_3OH$$

(b) **Phenylisocyanate 的加熱反應：**

檢體加適量的 Phenylisocyanate 共於封閉管中加熱 (150°) 1～3小時，所得的內容物以水蒸氣蒸餾，冷後固化而成油狀的 Methylphenylurethane (mp. 47°C)，此物無法以乙醚、石油醚再結晶，可用元素分析檢出。



$$C_6H_5NCO + R-O-CH_3 \longrightarrow O=C\begin{cases}NHC_6H_5\\OCH_3\end{cases}$$

12. 碳酸的檢測 (Detection of Carboxylic acid, —COOH):

(a) **沸泡反應：**

檢體（微量）溶入 $NaHCO_3$ 飽和溶液中，則產生許多 CO_2 氣泡。(CO_2 可使 Phenolphthalein 變紅）。

若爲不溶於水，而可溶稀乙醇或稀丙酮液的檢體，則加 Phenolphthalein 液及以

1) 〔田村：化實II **2**, 503〔1940〕〕。

毛細管滴加 0.1N Na_2CO_3 溶液，振搖後紅色消失即爲陽性反應。

〔註〕 丙酮、低級內酯、低級酐 (Lower anhydride) ，羥甲烯化合物 (=CH-OH, Hydroxymethylene compd.) ，果膠酸 (Pectic acid), *o,o*-Dibromophenol 等皆爲陽性反應；至於氨基酸 (Amino acid) 則爲陰性反應；而 $-NH_2$ 經乙醯基化 (Acetylation) 或苯甲醯化(Benzolylation) 及H·CHO 經甲基化 (Methylation) 後則亦呈陽性反應。

(b) **Hydroxam 酸鐵鹽反應** (Reaction of Ferric hydroxamate)：

檢液 1 滴置於乾燥容器內，滴加 2 滴 Thionyl-chloride $SOCl_2$ ，加熱數分鐘後滴加 2 滴 NH_2OH 鹽酸鹽的乙醇飽和溶液，再加數滴 Ethanolic NaOH 使呈鹼性，加熱之後加稀鹽酸使呈酸性，滴加 1 滴 1 % $FeCl_3$ 試液則呈濃紅～紫色。



$$RCOOH \longrightarrow RCOCl \longrightarrow RCONHOH \longrightarrow Fe[RCO(NHO)]_3$$

(c) **衍化物生成反應** (Reaction of derivative formation)：

檢體 (1gm) 加 $SOCl_3$ (2ml) ，煮沸約20分鐘，冷却後加含 Aniline 1gm 的苯溶液且加熱 2 分鐘，然後將此反應物注入小分液漏斗，加水及 5 % HCl ，再用水洗滌，此時苯液層加 Na_2SO_4 蒸發之得 Anilide ，以水或乙醇再結晶之則得純 Anilide ，並測定其 mp 與文獻值比較。將所得的酸鹽化物 (RCOCl) 注入濃氨水 (conc. NH_4OH) 中，製成酸性醯胺 (Acidic amide) 再確認之。



$$RCOCl + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NH{\cdot}COR + HCl$$

13. 可鹼化物的檢測 (Ester, Lactone, Lactide, Anhydride acid)[1]：

(a) **鹼化反應** (Alkalization)：

檢體 (少量) 滴加 2 ～ 3 滴丁醇性 (Butanolic) 或戊醇性 (Amylalcoholic) 10% KOH 溶液，充分地煮沸，則低價物質完全鹼化，至於高價的似蠟物質 (Wax like substances) 須延長加熱時間並應加壓始克完全鹼化。



$$RCOOR' + H_2O \longrightarrow RCOOH + R'OH$$

(b) **鹽酸羥胺反應** (Hydroxamic acid reaction, Hydroxylamine HCl reaction)：

檢體 (微量) 加 1 滴 $NH_2OH{\cdot}HCl$ 的乙醇飽和溶液及 2 滴20%乙醇性氫氧化鉀溶液 (Ethanolic KOH)，充分煮沸，冷後加 1 滴鹽酸性的 1 % $FeCl_3$ 試液，則有紅～紫色的呈色反應。〔參照12. (b)〕

(c) **內酯 (Lactone) 與酸酐 (Anhydride) 的區別法**：

內酯環對酸安定，鹼性 (Alkaline) 易使之開環，遇羥酸的鹽基鹽(Hydroxyl-alkaline salts) 則溶解。呈酸性可再生成內酯 (Lactone) ，酸酐 (Anhydride $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>\!O$) 1分子則生成 2 個 -COOH。

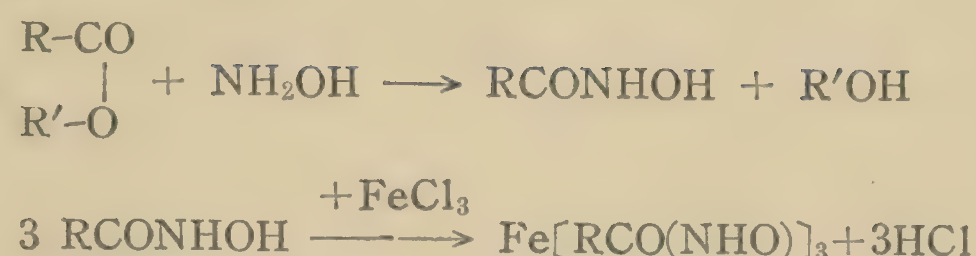
(i) **點滴反應** (Spot test, Ester reaction) ：[2]

檢體加羥胺 (Hydroxylamine) 則生成 Hydroxamic acid ，再滴加 $FeCl_3$ 試液

---

1) 〔藤田：有機定性分析，106, 143 (1953)〕。
2) Feigl: Microchem. **15**, 12 (1934); Spot test., **111**, 171 (Elsevier) (1947)〕。

則生成鐵錯鹽。



$$3\ RCONHOH \xrightarrow{+FeCl_3} Fe[RCO(NHO)]_3+3HCl$$

(ii) **Legal test** (Nitroprusside Na) ：〔參照 9 (b)〕

β-γ 不飽和內酯 (β-γ Unsaturated lactone) ：呈紅色。

α-β 不飽和內酯 (α-β Unsaturated lactone)：開始呈色極淡，靜置後徐徐變紅。

14. 不飽和結合的檢測 (Detection of Unsaturated Combine)：

(a) **溴脫色反應** (Reaction of Brom decoloration) ：

溶以 CCl_4 的檢液加 5 % Brom CCl_4 溶液，若溴水顏色立即消失即表示含有F鍵（不飽和鍵）。

〔註〕 Aniline（苯胺）亦呈陽性反應，但不發生HBr，而酚類 (Phenol) 則發生 HBr。

(b) **高錳酸鉀液脫色反應** (Reaction of $KMnO_4$ decoloration)：

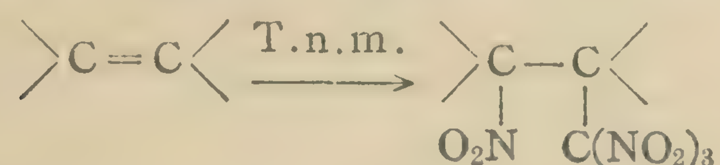
檢體的丙酮 (Acetone) 或冰醋酸溶液，滴加 1～3 % $KMnO_4$ 溶液，若呈污濁或脫色即示有不飽和化合物的存在。

〔註〕 醛、酚，有機硫化物（四價硫除外）及草酸 (Oxalic dcid) 等皆呈陽性反應。

(c) **四硝基甲烷呈色反應** (Colorization of Tetranitromethane) ：

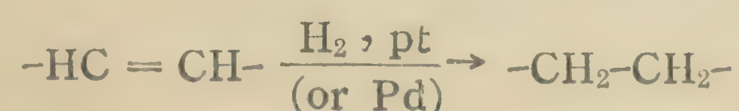
檢體（少量）以氯仿，乙醇或乙醚 0.5ml 溶之，滴加 1～2 滴四硝基甲烷 $C(NO_2)_4$，若 F 鍵對 (a) (b) 呈陰性反應者則呈黃～褐～紅色。

〔註〕 α, β 不飽和化合物的乙醇或酮溶液，呈色很弱；α, β 不飽和化合物的醛或羰酸溶液（例如 benzaldehyde, acrylic acid, crotonic acid, furnaric acid 及 benzoic acid 等）呈陰性反應。共軛雙鍵依次遞增時則呈色由黃紅→暗紅色。 苯核與三重結合皆呈陽性反應。



(d) **接觸還原反應：** [1]

檢體的乙醇或冰醋酸溶液加鉑黑，鈀黑或 Raney Ni 當催化劑。通 H_2 （氫氣），振搖，常溫下 H_2 可被吸收。由 H_2 的吸收量可作F數目的定量。

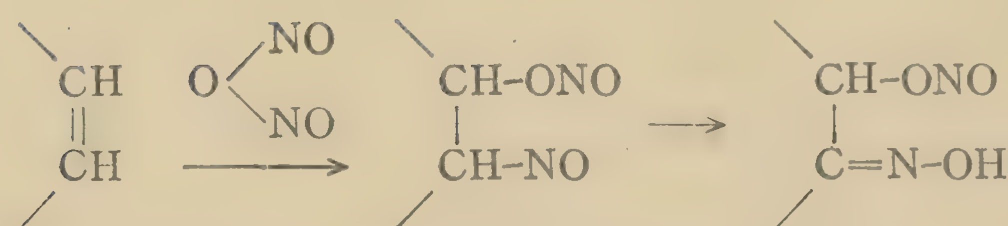


(e) **附加反應** (Addition reaction)： [2]

(i) Nitroside：

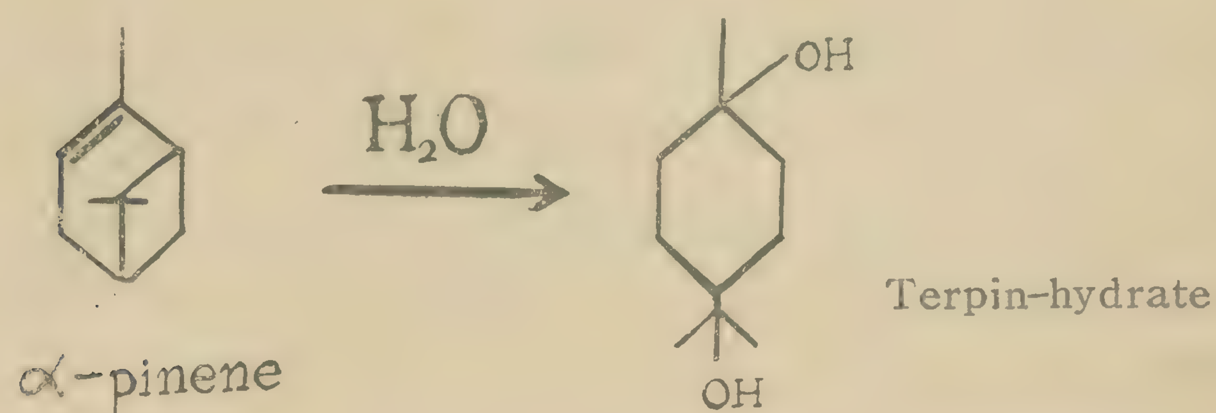
萜類 (Terpene) 以石油醚溶之，加 $NaNO_2$ 濃溶液，冷却後加入適量的冰醋，放置數日，即得結晶性 Nitroside 。

1) 〔堤：化實 II，**4**，467 (1941)〕
2) 〔加福：化實 II．**9**，333,384 (1941)〕。



(ii) Bertram 氏水化作用 (Bertram's hydration)：

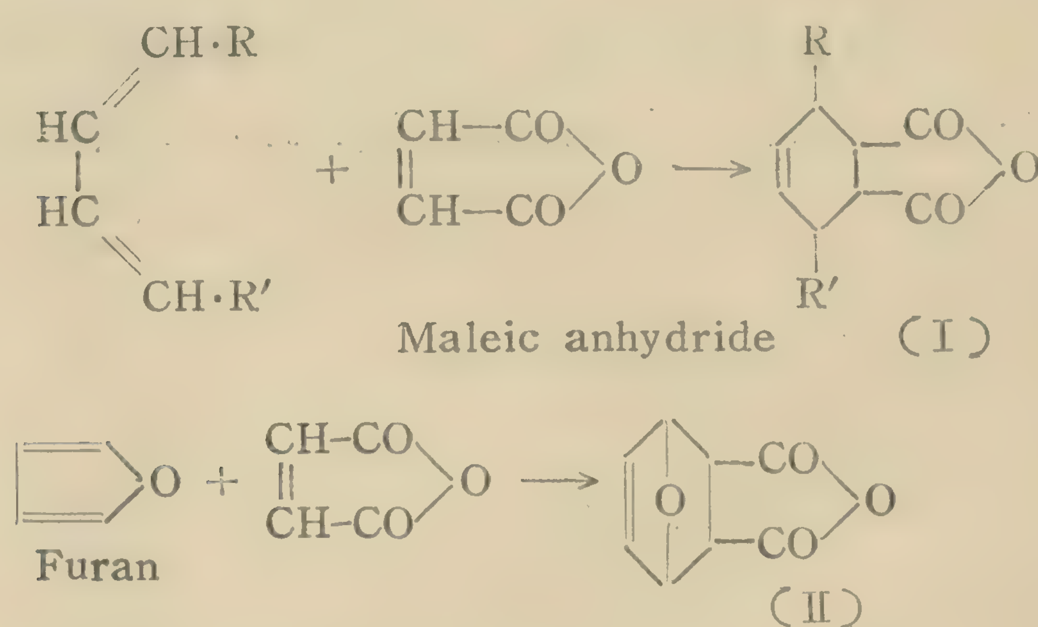
此爲雙鍵處添加 1 分子 H_2O 的反應，須以酸作催化劑。萜溶以冰醋並加50%硫酸，加熱 (50～60°) 3 小時，所生成的醋酸鹽水化物以稀酸或乙醇性氫氧化鉀 (Alcoholic KOH) 鹼化之。所得者多爲結晶性物質，但能慢慢地引起環形變化、轉位，及芳香族化。



(f) **Diels-Alder 縮合反應**（共軛雙鍵的檢測）(Diels Alder condensation)：

檢體溶以二甲苯 (Xylene)，加蘋果酸酐 (Maleic anhydride)，加熱反應後再加入石油醚卽析出縮合物（酸酐）(Ⅰ)的結晶，以適當的溶劑再結晶，並測定其 m.p.。苯、萘 (Naphthalene)、蒽 (Anthracene)、及菲 (Phenathrene) 等皆呈陰性反應。

Furan 則縮合生成 (Ⅱ)。



此法通常用以測定 Conjugated double bonds (–CH＝CH–CH＝CH–) 者；以 UV. IR· 吸收光譜儀亦可測定之。

15. Methylene dioxy 基 ($CH_2<^{O—}_{O—}$)的定性反應[1]：

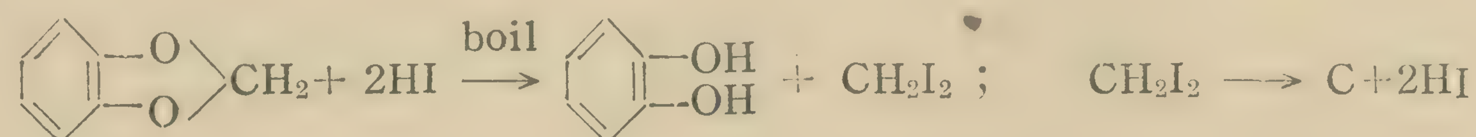
(a) **Labat 氏反應**：

檢體溶以濃硫酸 (2～3ml)，滴加 1～2 滴 5% 沒食子酸乙醇溶液 (5% Gallic acid EtOH solution)，若有濃綠色呈現則爲陽性反應。

1) 〔Späth: B. 60, 1883 (1927); Pictet: B. 43, 234 (1910); Weber: A. 299, 217 (1898)〕。

(b) **加 HI 的分解反應：**

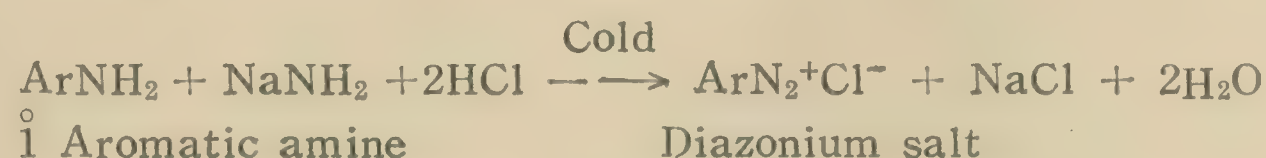
檢體與濃碘酸（conc. Iodic acid, conc. HI）共同加熱，則生成甲醛（H·CHO）及其他高分子化合物。與 CH_3O- (Methoxyl group) 相逈異，因不能生成 CH_3I 之故也。

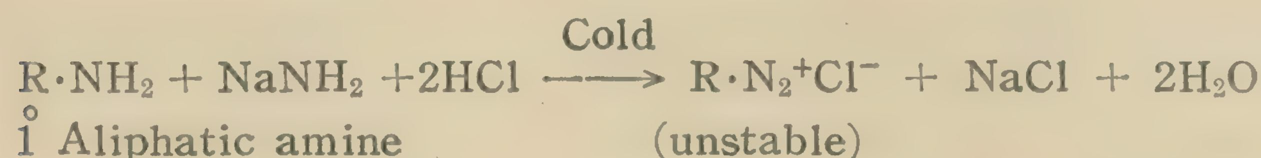


16. 胺的檢測 (Detection of Amines, $-NH_2$, $=N$, $\equiv N$):

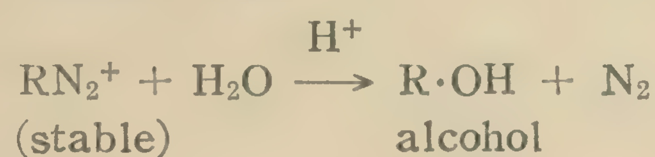
(a) **重氮反應** (Diazo-reaction, Diazotization)：

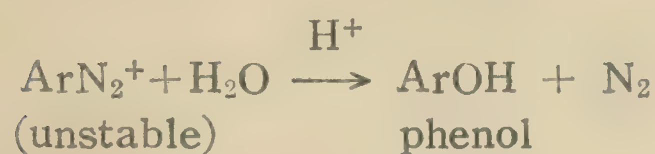
檢體溶以稀鹽酸，加冰冷却且振搖後滴加 $NaNO_2$ 溶液 ($NaNO_2$ 1gm, H_2O 5ml.)，則得重氮鹽（Diazonium salts) 的反應液。〔若滴在 KI 澱粉試紙 Starch-potassium iodide paper 上使呈青色時，即示此反應液中含有過量的 HNO_2，此時可加尿素(Urea) 或 Sulfamine 分解之。〕

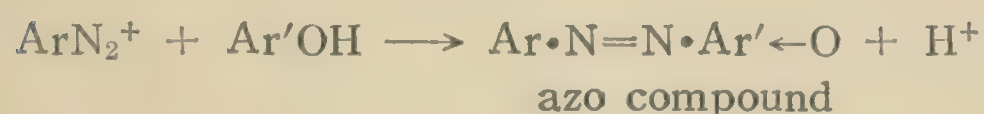




取一部分反應液，稍加溫，若爲脂肪族第一級胺（Primary aliphatic amines) 則產生許多 N_2 氣及醇類；若爲芳香族第一級胺，因較爲安定，須加熱至沸騰才產生 N_2 氣及酚類（Phenol）；又若取 1 滴芳香族第一級胺所成的重氮鹽冷反應液，滴加 β- 萘酚 (β-Naphthol) (結晶1 gm.加10% NaOH 2ml及水5ml)，則聯結 (Coupling) 生成 Azo compound（偶氮化合物）。

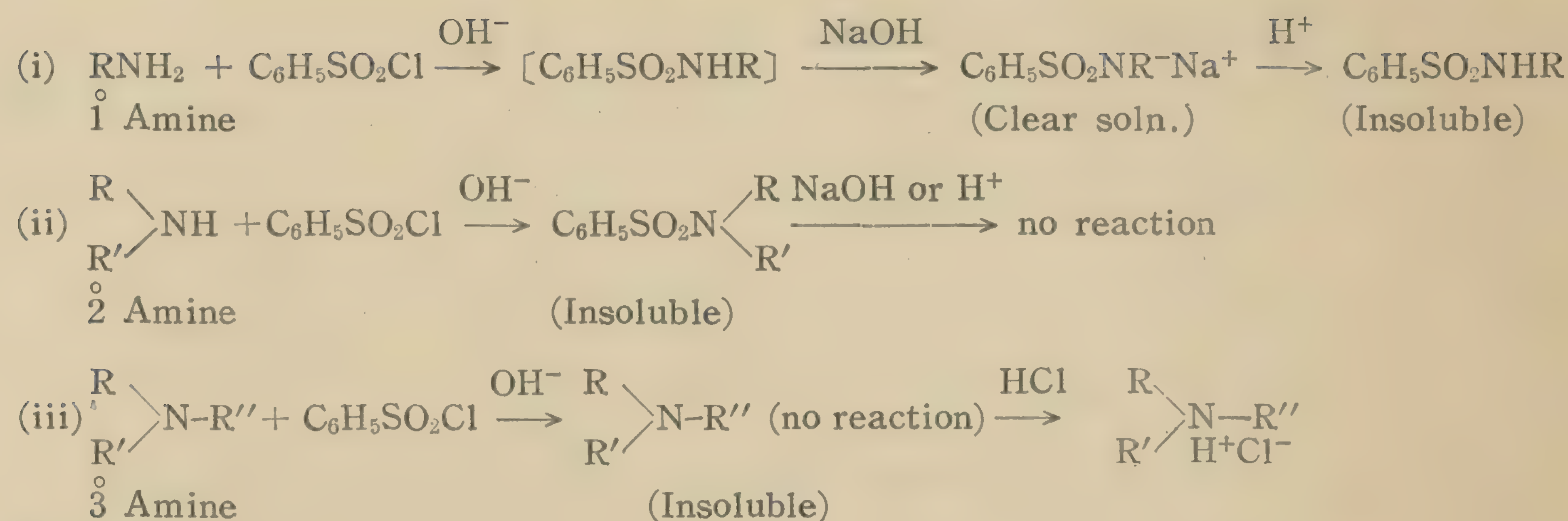






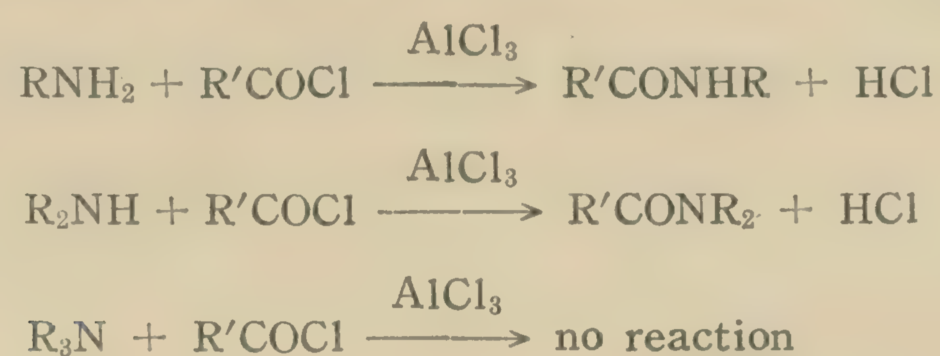
(b) **Hinsberg 氏反應：**

檢體（少量）加過量的 10% NaOH 液與稍過量的 Benzenesulfonyl chloride $C_6H_5SO_2Cl$，猛烈振搖至氯氣（Cl_2）的臭味消失爲止，則有 Sulfonyl 衍化物析出。若爲第一胺 (Primary amine) 的硫醯胺（Sulfamide $C_6H_5SO_2\cdot NHR$) 加 NaOH 可溶解之，再加稀鹽酸 (dil.HCl)，則又析出；若爲第二胺（Secondary amine) 的硫醯胺 $C_6H_5SO_2N\langle^{R}_{R'}$ 則不溶於 NaOH液中；至於第三胺(Tertiary amine)因不與$C_6H_5SO_2Cl$ 反應，故不生成 Sulfamide。



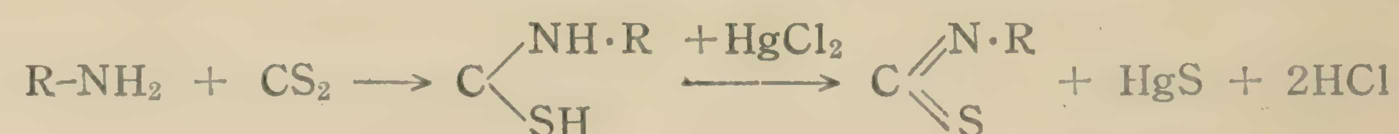
(c) **醯化反應** (Acylation)：

檢體加氯化乙醯 (Acetyl chloride, CH_3COCl)，或氯化苯甲醯 (Benzoyl chloride, C_6H_5COCl) 或醋酸酐 (Acetic anhydride, $CH_3CO \cdot O \cdot COCH_3$) 然後加熱 (以 $AlCl_3$ 作催化劑) 則得醯 胺衍化物 (Amide derivatives)，而 $\overset{\circ}{3}$ Amide 則無此反應。



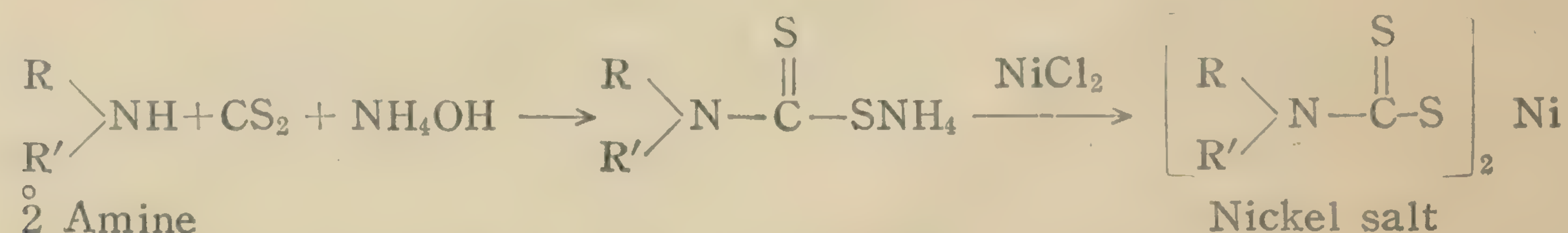
(d) **芥子油反應** (Mustard oil reaction)：

含$\overset{\circ}{1}$胺的檢體加等量二硫化碳 CS_2，置入乙醇液中煮沸後，加入微量的昇汞 ($HgCl_2$，Mercuric chloride)，則生成有刺激臭味的芥子油 (Mustard oil, $R \cdot N{=}C{=}S$)。



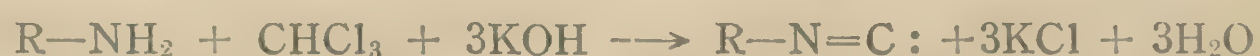
(e) **Dialkylaminodithiocarbamate 反應**：

Nickel 試液 ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.5gm 加水 100ml) 1ml 加濃氨水 (conc. NH_4OH) 0.5～1ml，然後滴加 0.5～1ml 檢液 (檢體 1～2 滴加水 5ml 溶解，必要時可加濃鹽酸)，則有顯明的鎳化鹽 (Nickel salt) 沉澱產生 (爲 $\overset{\circ}{2}$ amine)，若僅微量沉澱即爲陰性反應 ($\overset{\circ}{1}$, $\overset{\circ}{3}$ amine 屬之)。



(f) **異腈反應** (Isonitrile reaction) **或** (**胩反應** Carbylamine reaction)：

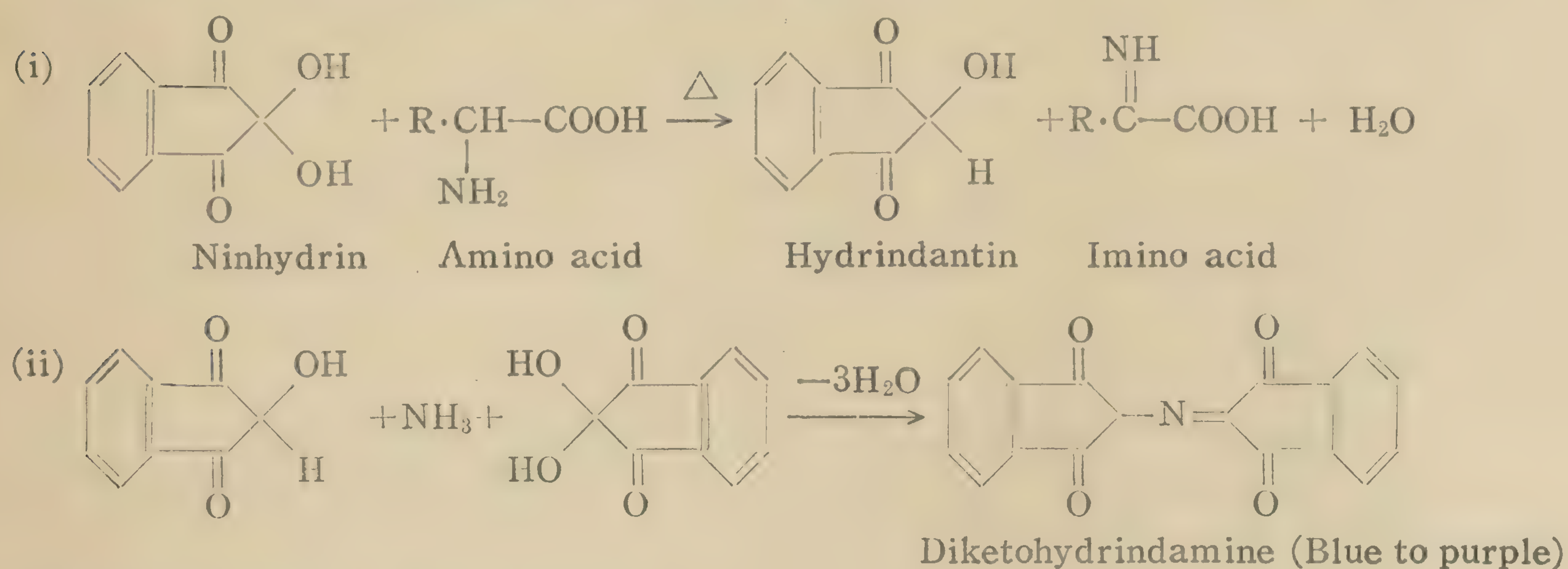
檢液 (含 $\overset{\circ}{1}$ amine 的乙醇溶液) 加過量 KOH 溶液及氯仿 $CHCl_3$，煮沸之即有惡臭的 Isonitrile 產生。(此法偵測 $\overset{\circ}{1}$ amine 很靈敏)



17. 氨基酸與蛋白質之檢測 (Detection of Amino acid and Proteins):

(a) **二氫茚三酮反應** (Ninhydrin reaction)：

檢體加1～2滴 Ninhydrin 0.1～0.2% 水溶液，使呈中性，然後加熱，則有美麗的紫色呈現。(此乃 α-Amino acid 特有反應)。



(b) **次氯酸鈉· Fuchsin 反應**：

檢液1滴加1～2滴飽和次氯酸鈉溶液 (Saturated Sodium hypochlorite solution, NaClO)，稍加溫，冷却後加過量 Fuchsin 亞硫酸溶液，(Fuchsin sulphurous acid)，若有 α-氨基酸(α-Amino acid)存在時，則產生 H·CHO 而呈現紫紅色。假使 NaClO 過量時，則分解成 SO_2 而呈淡黃色。



$$H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH + NaClO \longrightarrow H \cdot CHO + NH_3 + CO_2 + NaCl$$

(c) **蛋白質還有其他的呈色反應**，如 Biuret 反應， Millon 氏反應，坂口反應等等。

18. 生物鹼的檢測 (Detection of Alkaloids):

(A) **生物鹼的沉澱試液**：生物鹼中並不對下述各試液皆能產生沉澱，因此至少必須試以數種試液。

(a) **Mayer 試液**： $HgCl_2$ 1.358gm.+KI 5gm+H_2O 全量 100ml 。

(b) **Dragendorff 試液**：(A液) 次硝酸鉍〔Bismuth subnitrate, $Bi(OH)_2NO_3$〕0.85gm, 蒸餾水 40ml, 及冰醋酸 10ml 的混合溶液。(B液) KI 8gm 加蒸餾水 20ml 溶解而成。A、B兩液各別以棕色瓶貯存之，臨用前才取A液 5ml，B液 5ml，與醋酸 20ml，水 100ml 混合配成，以備使用。

(c) **Reinecke 鹽**：NH_4SCN 加 $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 配製而成。

(b) **Bouchardat 試液**： I_2 0.5gm+KI 1.5gm+水25ml 配製而成。

(e) **Sonnenschein 試液**：結晶鉬酸銨〔Ammonium molybdate, $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$〕15gm 加 100ml 水溶解之，再注入 100ml 的 HNO_3 (比重1.2) 混合之，加第二磷酸鈉液 Na_2HPO_4 使易沉澱而析出黃色的磷鉬酸銨 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$，濾取水洗後，以少量的 Na_2CO_3 液溶解之，在水浴上蒸發至乾，然後直接加熱使氨 (NH_3) 揮散，秤其重量，此殘渣加10倍量熱水溶解之，再加硝酸使成酸性10%水溶液，以備應用。

(f) 苦味酸試液 (Picric acid test solution)：乃苦味酸的飽和水溶液也。

(g) 昇汞溶液： $HgCl_2$ 5%水溶液也。

(B) 生物鹼的呈色反應：

植物生物鹼對各種呈色試藥有特殊的呈色反應，現就最普通的呈色試藥之種類，調製法分別記述於下：

(a) **Erdmann 試藥**：30%硝酸10滴加水 100ml 溶之，再加入 20gm 的濃硫酸混合而成。

(b) **Fröhde 試藥**：鉬酸銨〔Ammonium molybdate, $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$〕0.1gm 溶以 100gm 的冷濃硫酸而成。

(c) **Mandelin 試藥**：釩酸銨 (Ammonium vanadate, NH_4VO_3) 1gm，溶以 500gm 的冷濃硫酸，製配而成。

(d) **Marquise 試藥**：40% Formalim 1滴與濃硫酸 1.5ml 混合製成的。

(e) **Spriuger 試藥**：30% H_2O_2 與冷濃硫酸混合而成。

(f) **Melzer 試藥**：於少量試料上加 1 滴20% Benzaldehyde 無水乙醇及濃硫酸 1 滴而得。

(g) **Mecke 試藥**：亞硒酸 (Selenious acid, H_2SeO_3) 0.5gm 溶以濃硫酸 100gm而得。

19. 類固醇與類三萜的檢測 (Detection of Steroid and Triterpenoid):

(a) **Liebermann-Burchard 反應**[1)]：

檢體 1mg 滴加3～5滴 $CHCl_3$ 或 EtOH 以溶解之，再加 1 滴醋酸酐 (Acetic anhydride) 及 1 滴濃硫酸，則有紅→紫→青→污綠色的呈色反應。(不飽和度高的類固醇 Steroid 呈色迅速，而 Triterpenoid 則呈色遲緩)。

(b) **Salkowski 反應**：

檢體之氯仿溶液，加同容量的濃硫酸，徐徐振搖，則 $CHCl_3$ 層呈紅色，硫酸層呈現綠色螢光；有時 $CHCl_3$ 層呈無色而硫酸層紅色。

(c) **Tschugaev 反應** (=Tshugajeff 反應)：

檢體之冰醋酸溶液加少量的氯化乙醯 (Acetayl-chloride $CH_3CO\cdot Cl$) 及 $ZnCl_2$，加熱後卽有淡紅～紅紫色的呈現。(非常靈敏)。

(d) **Rosenheim 反應**[2)]：

檢體之氯仿溶液，滴加數滴三氯醋酸 (Trichloroacetic acid) 水溶液，則有紅→青色的呈色反應。有二價鍵之核的物質 (例如 Cholesterol)，尤其是共軛雙鍵之物質 (例如 Ergosterol) 則顯色更佳；至於無二價鍵核之物質 (如 Dehydrocholic acid) 則不呈色。

---

1) 〔刈米、橋本：藥誌79, 50, 53 (1950)；Alexander: JACS **71**, 924 (1949)〕。
2) 〔刈米、橋本：藥誌 **70**, 724 (1950)〕。

(e) **Keller-Kiliani 反應** [1]：

含配醣體粗末的檢體 5mg，加 10ml 的冰醋酸，及2滴5% $FeCl_3$ 試液做成反應液，取此反應液5 ml，加 5 ml 濃硫酸，則二層液界面處呈褐色，而冰醋酸層呈美麗青綠色。此反應極爲靈敏，是 2,6-Deoxy sugar 之特有呈色反應。

20. 類黃鹼素的檢測 (Detection of Flavonoid):

(a) **Flavone 反應：** [2]

檢液的乙醇溶液，滴加1～2滴濃鹽酸，再投入鎂帶 (Mg ribbon)，則有淡紅～濃紅或綠～青色的呈色反應，(例如 Flavonol, Flavanone, Flavanonol 類等。)Xanthone 類亦呈陽性反應；而 Flavone, Chalcone, Aurone 類則爲陰性，可用 Na-amalgam, $LiAlH_4$ 使之呈色。

(b) **濃氨氣接觸反應：**

檢體通以 NH_3 蒸氣則呈紫～青色 (例如 Anthocyanin)，黃～濃黃～紅色 (例如 Flavonol, Chalcone, Aurone, Xanthone)。

21. 特殊反應 (Special reaction):

(a) **Picrate 生成反應：**

檢體 (0.3～0.5gm) 溶以 10ml 的乙醇，(難溶時，作成飽和溶液，再過濾。) 加苦味酸 (Picric acid) 的 95%乙醇飽和溶液 10ml，煮沸後冷却之，所得的析出物以乙醇再結晶，則得純結晶。〔各種胺類 Amines，酚類，含 isoallyl- 基 CH_3-CH=CH- 的化合物 (Isoeugenol, Anethole, Isosafrole等)，Furan, Thiophene, Pyrrole 類，r-Pyrone 類，Ar·Et_2O 等，可生成Picrate；尤以 Amine 最爲安定。〕

(b) **Styphnate 生成反應：**

檢體 (少量) 溶以熱乙醇或冰醋酸，加 Styphnic acid (2,4,6-Trinitroresorcinol) 的飽和溶液，加熱後放冷，則得析出物。(Styphnic acid 與 3° Amine，芳香族烴類生成結晶性附加物。)

十三、吸 收 光 譜 學 [3]

Absorption spectroscopy

某些波長的光透過物質時，則被該物質的分子所吸收，而失去其輻射能 (Radiant energy)，同時分子內部的能量增加，使電子由低能位 (Lower energy level) 移至高能位，又由激發狀態 (Excited state) 回復至基礎狀態 (Ground State) 而放出輻射能產生吸收光譜。此種場合，若

1) 〔Stoll, Kreis: H. 16, 1049 (1933)〕。
2) 〔篠田：藥誌 48, 214 (1928); 清水：藥誌 71, 1329 (1951), 72, 338 (1952)〕
3) 〔A. E. Gillam, E. S. Stern : An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry Ⅰ. Ed. (1964), ⅡEd. (1958); 平山：化講Ⅰ(1961); 中西：化講Ⅰ 291 (1961); 藤原，營原：化講Ⅰ 518 (1961)〕。

設波長爲橫幅，入射光與透過光的比率爲縱軸，所得的連續曲線，即爲吸收光譜。近年來，因電子管的發明，促進吸收光譜學的急促發展，隨着自動記錄裝置的普及，而應用於分子構造的決定、物質的確認、及定量分析，增廣了應用的範圍。

依光的波長可分爲：紫外線吸收光譜，可視線吸收光譜，近紅外線吸收光譜，紅外線吸收光譜及遠紅外線吸收光譜；其中以紫外線與紅外線吸收光譜爲最重要。對於這些裝置之特徵，使用目的及與分子構造的關係，應予深切的理解，以期達到最佳的應用效果。



(1) 可視部及紫外部吸收曲線 Visible and Ultraviolet Region Absorption Curve, (UV)[1]：

可視部及紫外部被有機化合物的吸收，主要在於不飽和結合，其中 π 電子之自由電子性質所引起的。若是飽和化合物則曲線無特徵的表示。已知物質與未知檢體的吸收曲線若完全一致，則爲同一化合物。若屬同型化合物則所得曲線的型式必定類似。故 UV 吸收曲線乃用於物質的確認及化合物相互間構造的比較。

光譜 (Spectrum) 的測定，以往是用直視法及照相法，現在都應用光電管法，使用的儀器稱爲光電分光光度計 (Spectrophotometer)，例如 Beckman DU 型光電分光光度計 (Beckman Model DU Spectrophotometer) 。依各波長，濃度或吸光度 (Optical density, E)；即 $E = \log_{10} I_0/I$，以測定吸收曲線，或自動記錄得到吸收曲線。普通吸光强度乃以分子吸光係數(Molecular extinction coefficient, ε) 或 $\log \varepsilon$ 爲縱軸，波長 (λ，單位爲 mμ 或 Å) 或波數 ν $(=1/\lambda)$ 爲橫軸而取得。

設入射及透過光線的强度爲 I_0，I；濃度爲 C；液層的厚度爲 d (cm)，則分子吸光係數 ε 如下式所示：

$$\varepsilon = \frac{\log_{10} I_0/I}{C \cdot d}$$

吸收曲線中，極大、極小的波長與吸收的表示法，即 λ_{max}，ε_{max} 與 λ_{min}，ε_{min} (應併記溶劑名稱)。

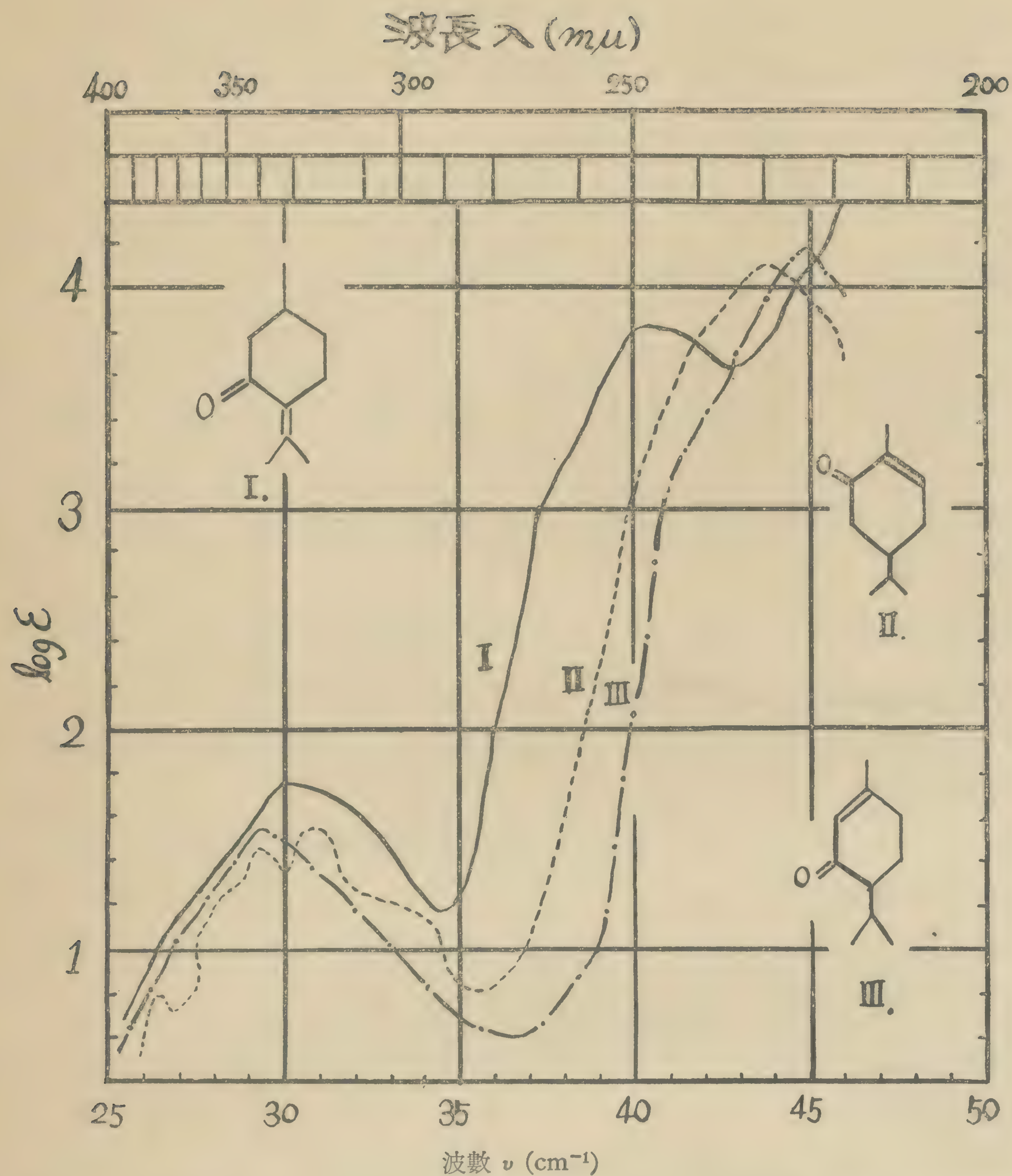
〔例〕Pulegone, Carvone, Piperitone. 的 UV 曲線。(圖43)

定量分析上的應用 (Application of Quantitative analysis)[2]：

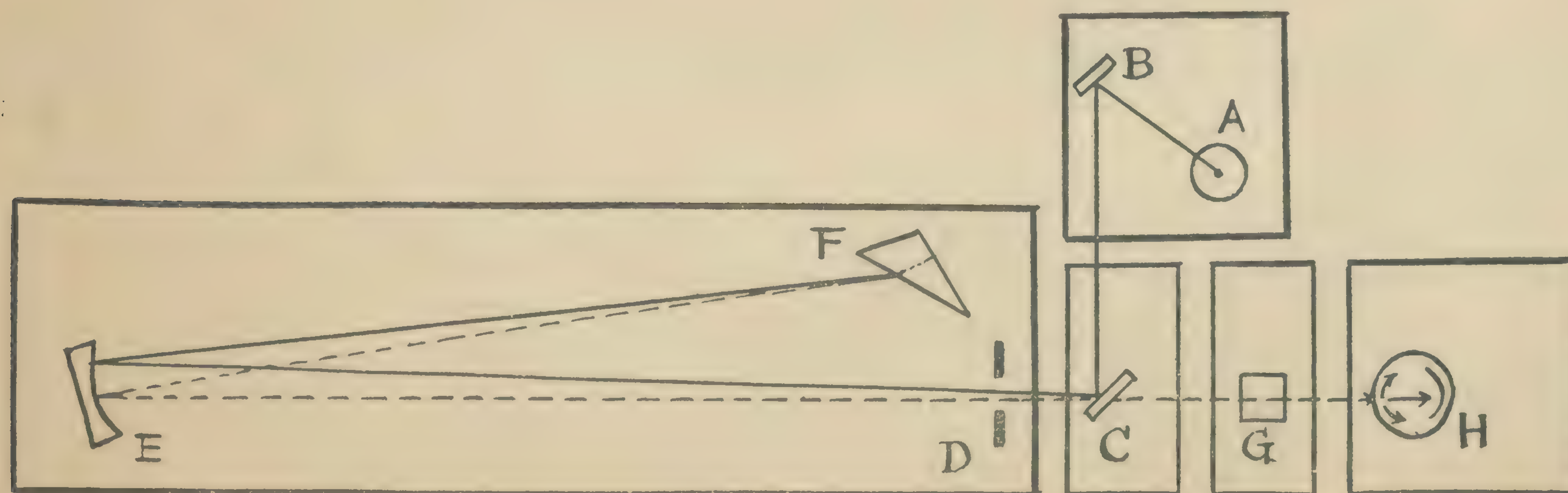
某些物質及其衍化物在可視部及近紫外部皆有其固有的吸收帶，至於這些吸收乃依照 Lambert-Beer 法則，即測定溶液的吸光度，及液層厚度，則試料溶液的濃度 C 即可求得：

$$\log_{10} I_0/I = \varepsilon C d$$

1) 〔植村：化實 II 3, 337 (1941)；長島：化領，臨時增刊 7, 69 (1952)；平山：化講 1, 1 (1957)〕。
2) 〔平山：化講 1, 214 (1955)〕。



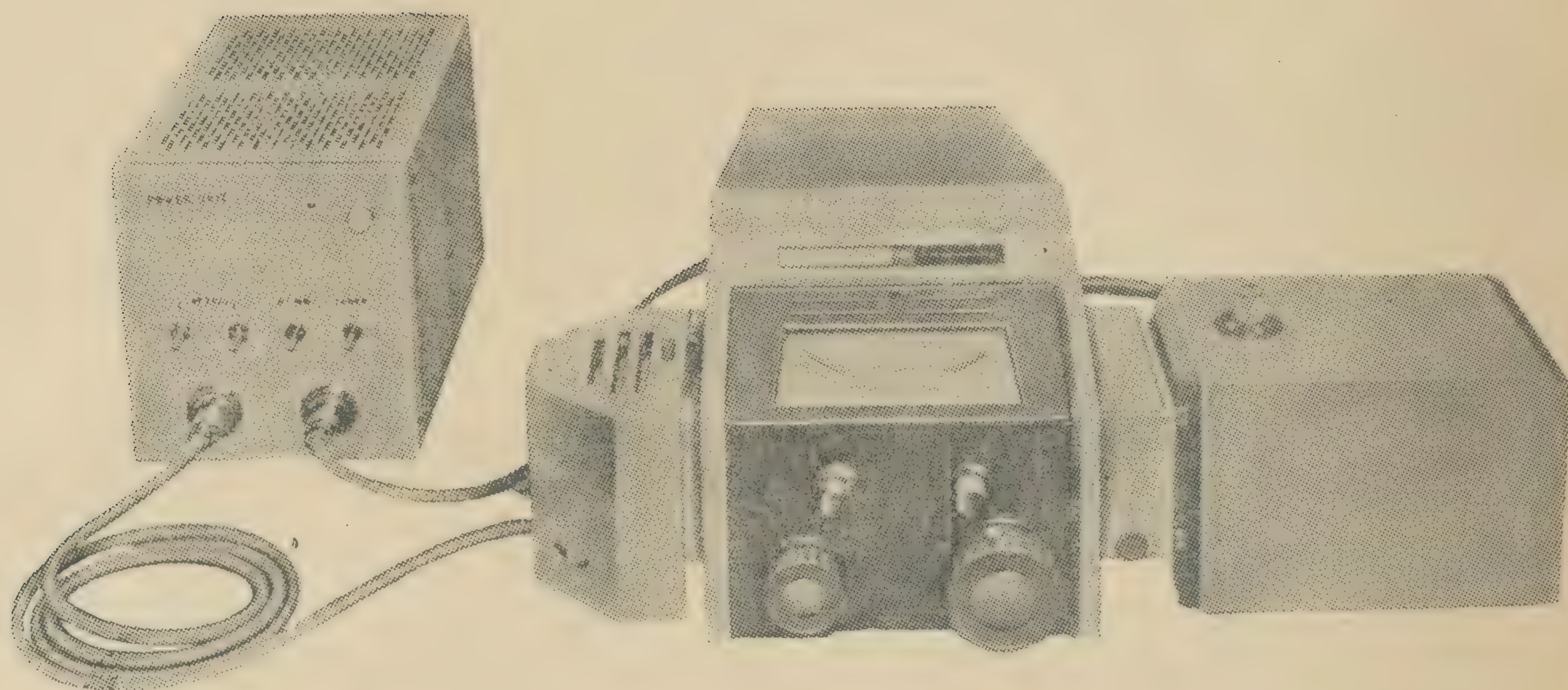
〔圖43〕 I. pulegone II. carvone III. piperitone 的 UV 吸收曲線（溶劑：n-Hexane）
〔Cooke: JCS, 1938, 1408〕



〔圖44〕: Beckman DU 型分光光度計

A. 光 源 B. 集 光 鏡 C. 平 面 鏡 D. 狹 窄 縫
E. 視集凹面鏡 F. 石英回轉三稜鏡 G. 試料容器

一般測定波長乃選擇吸光係數大者、不考慮波長的變化、不純物共存時影響少、及裝置之測定範圍的正確，以期得極大的吸收。其裝置如圖44及圖45所示。



〔圖45〕 Hitachi Perkin-elmer UV-VIS Grating Spectrophotometer

(2) 紅外部吸收曲線 Infrared Absorption Curve, (IR):

構成分子的骨格 (Skeleton)、基、羣，其各種振動，乃是在 IR 吸收時，引起雙極子能率的變化所致的。所謂功能基 (Functional group) 乃是重原子與輕原子結合所成之物（例如，C–H, O–H, N–H, C–S–C等），或是多重結合（C=C, C≡C, C=O, C≡N等）的場合，原子間之彈力特强者。此種振動不受分子中其他部之影響，且有一定的吸收位置與强度。由特定的波數及吸收之有無，再參考既定已知化合物的吸收之圖表，即可判斷官能基之有無。

普通吸收帶的位置乃以波數（$cm^{-1}=10^4/\mu$ 示之）或波長爲橫軸，吸光强度的百分率透過度（$\%T=I/I_0\times100$）爲縱軸表示出的。4000cm^{-1} (2.5μ)～200cm^{-1} (50μ) 爲紅外線的領域，但自 650cm^{-1} (15.5μ) 以下的低波數（長波長）部，以目前的裝置則難以測定。3500～1300cm^{-1} 之範圍乃X–H（C–H, N–H, O–H 等）結合及多重結合（二重及三重結合）吸收呈現處，爲定性上解析判定所得的領域，稱之爲官能基領域 (Functional group region)。1300cm^{-1} 以下乃各種（C–C, C–N, C–O, C–X 等）一重結合之吸收帶的呈現，其呈現範圍很廣；僅在構造上的變化，在

曲線的描述則產生極其微妙難解的影響，目前對此領域的吸附，在原化學構造的解析上仍有甚多的困難。但是對物質的確定，混融試驗上精密度的確認以及天然物中有機化合物的確認之應用很廣泛，這種1300～650cm^{-1}間的領域稱為指紋部領域 (Finger Print region) 。[1)]

測定裝置：

IR 裝置包括下列五部分：

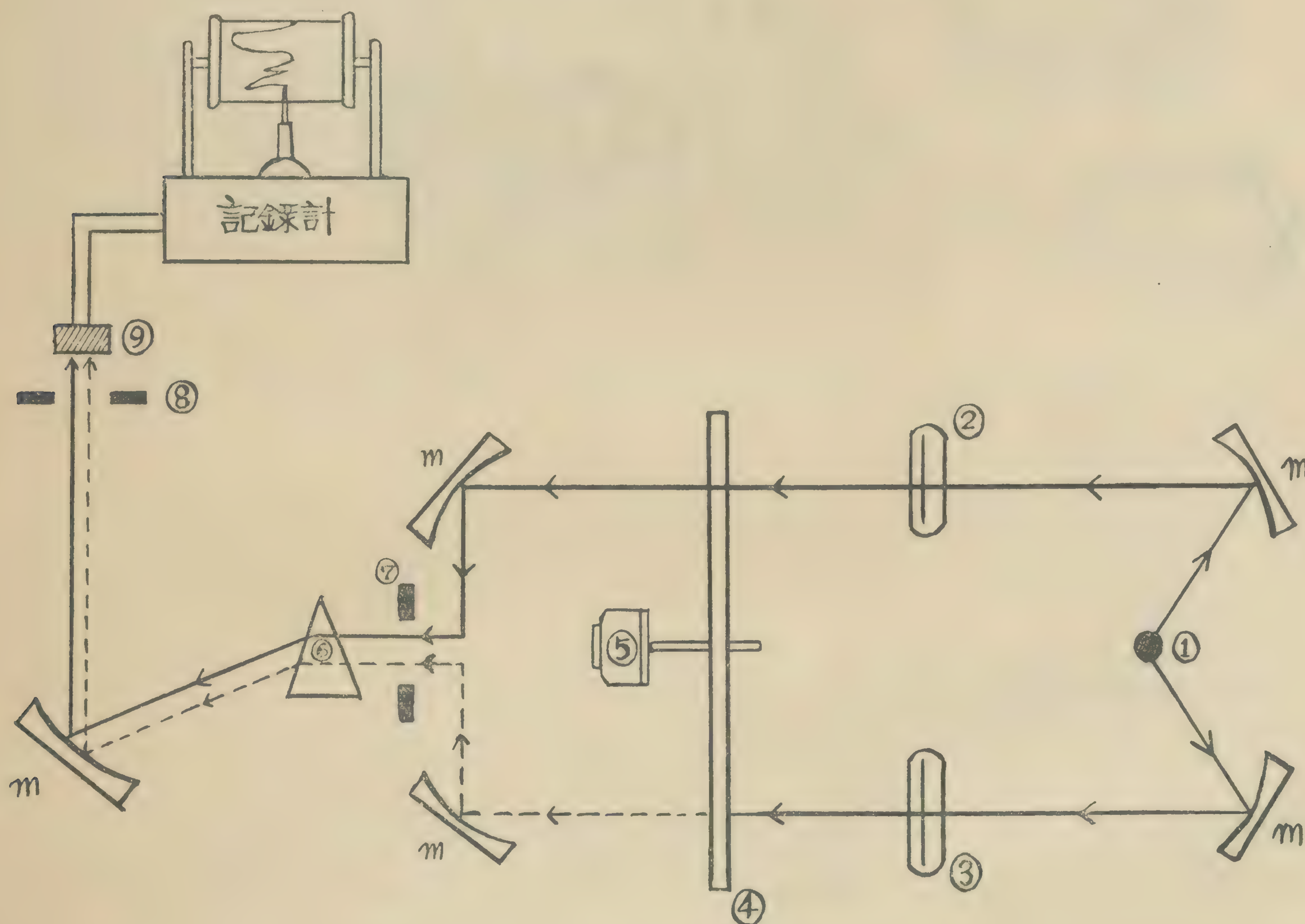
(1) 光源 (Light source)

(2) 單色光器及光徑 (Monochrometer and optics)

(3) 軸射能接受器 (Receptor)

(4) 放大器及記錄器 (Amplifiers and Recorders)

(5) 試料管 (Sample holder)



〔圖46〕：紅外線分光光度計示意圖

① IR 光　源　　⑥ 三稜鏡 (KBr or NaCl)

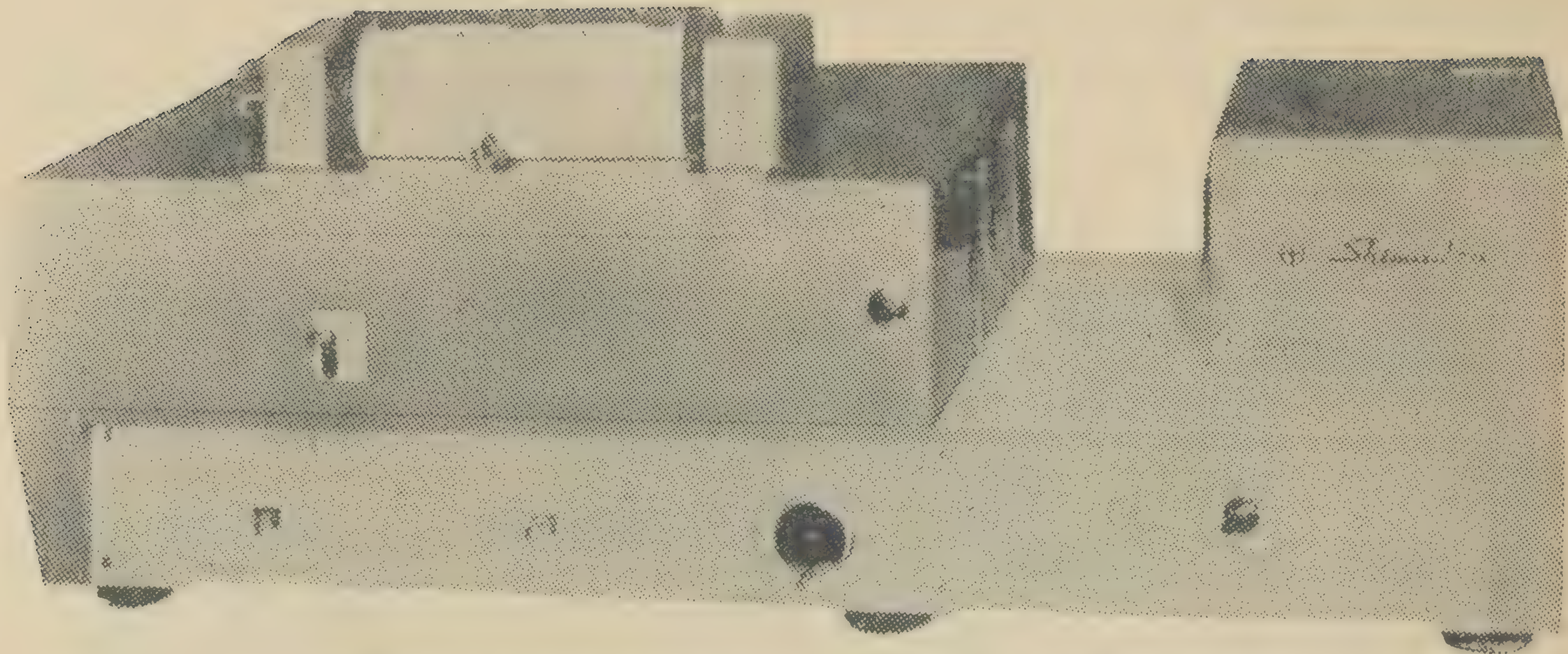
② 試料溶液槽　　⑦、⑧ 狹　裂　縫

③ 溶　劑　槽　　⑨ IR 偵檢器 (即熱電偶 Thermo couple)

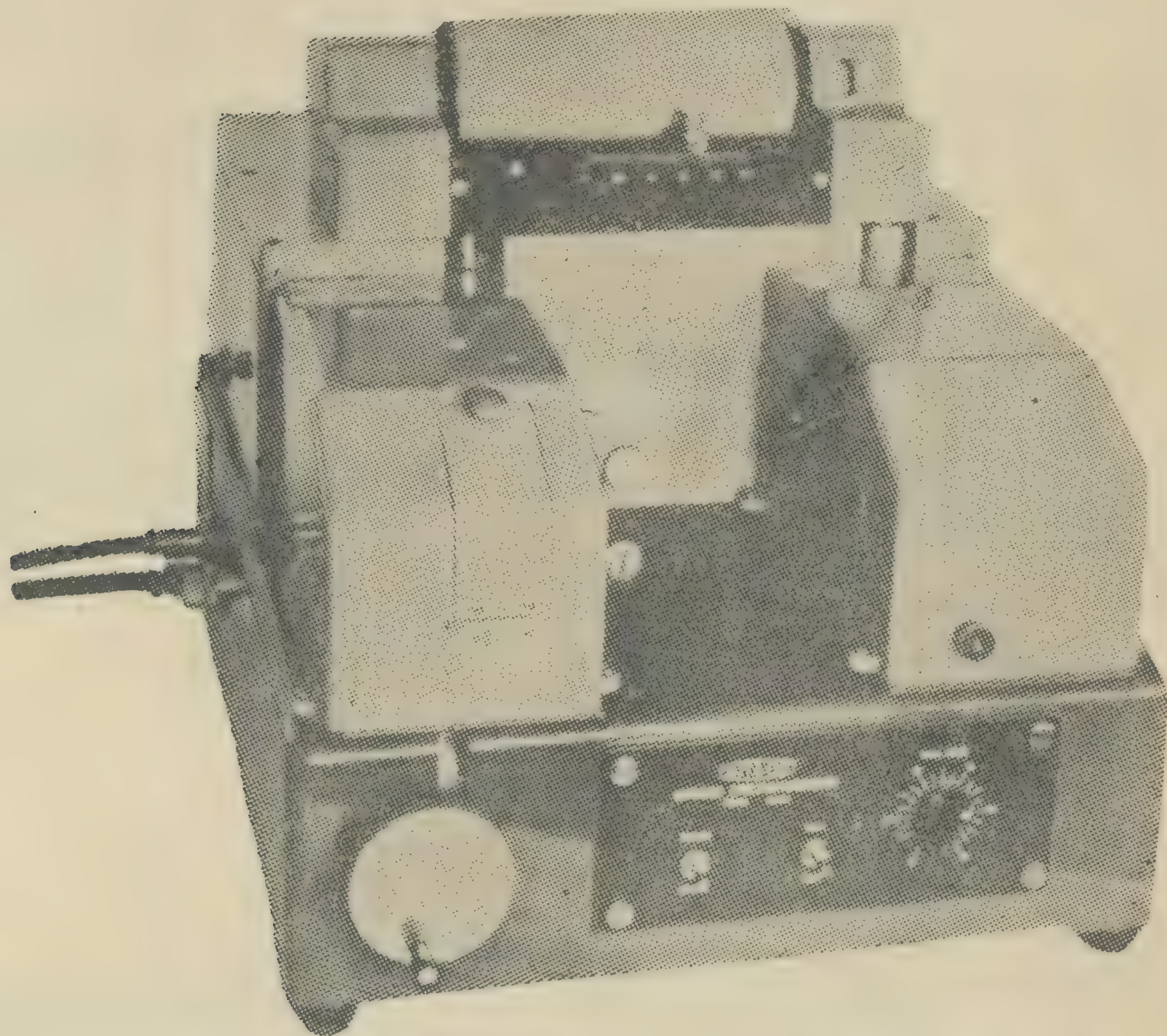
④ 光束遮切板　　m: 凹　面　鏡

⑤ 馬　達 (Motor)

1) 〔中西香爾：化講 1. 291 (1957)；倉谷：化講3；143 (1957)；島內他：化講(續) 10 (1964)；Thompson: JCS 1948, 328; Parnes: Ana. Ch. 20, 402 (1948); Bellamy: Spectra of Complex Molecules (1954)〕。



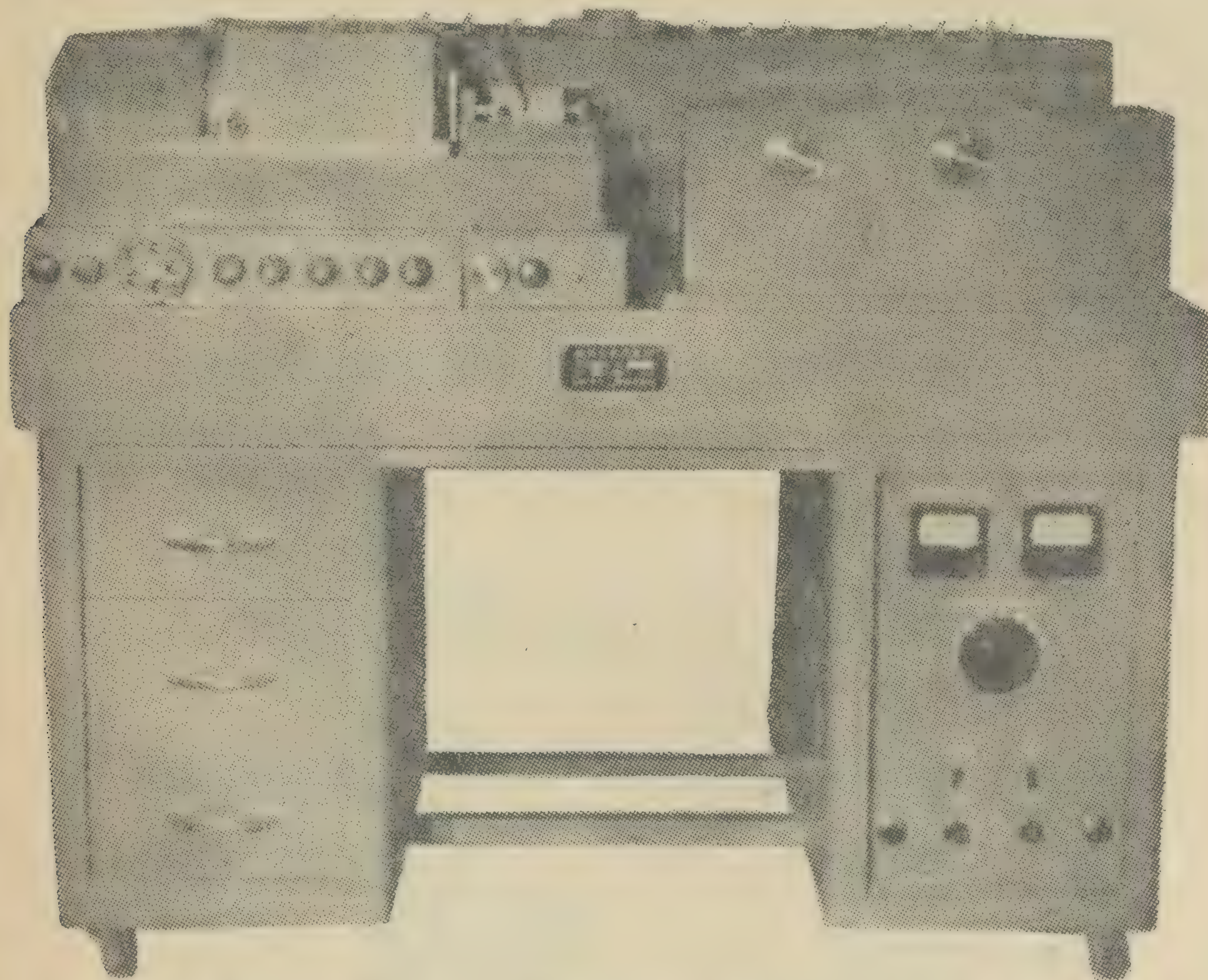
〔圖47〕：紅外線分光光度計 IR—2 7 A型島津製作所製



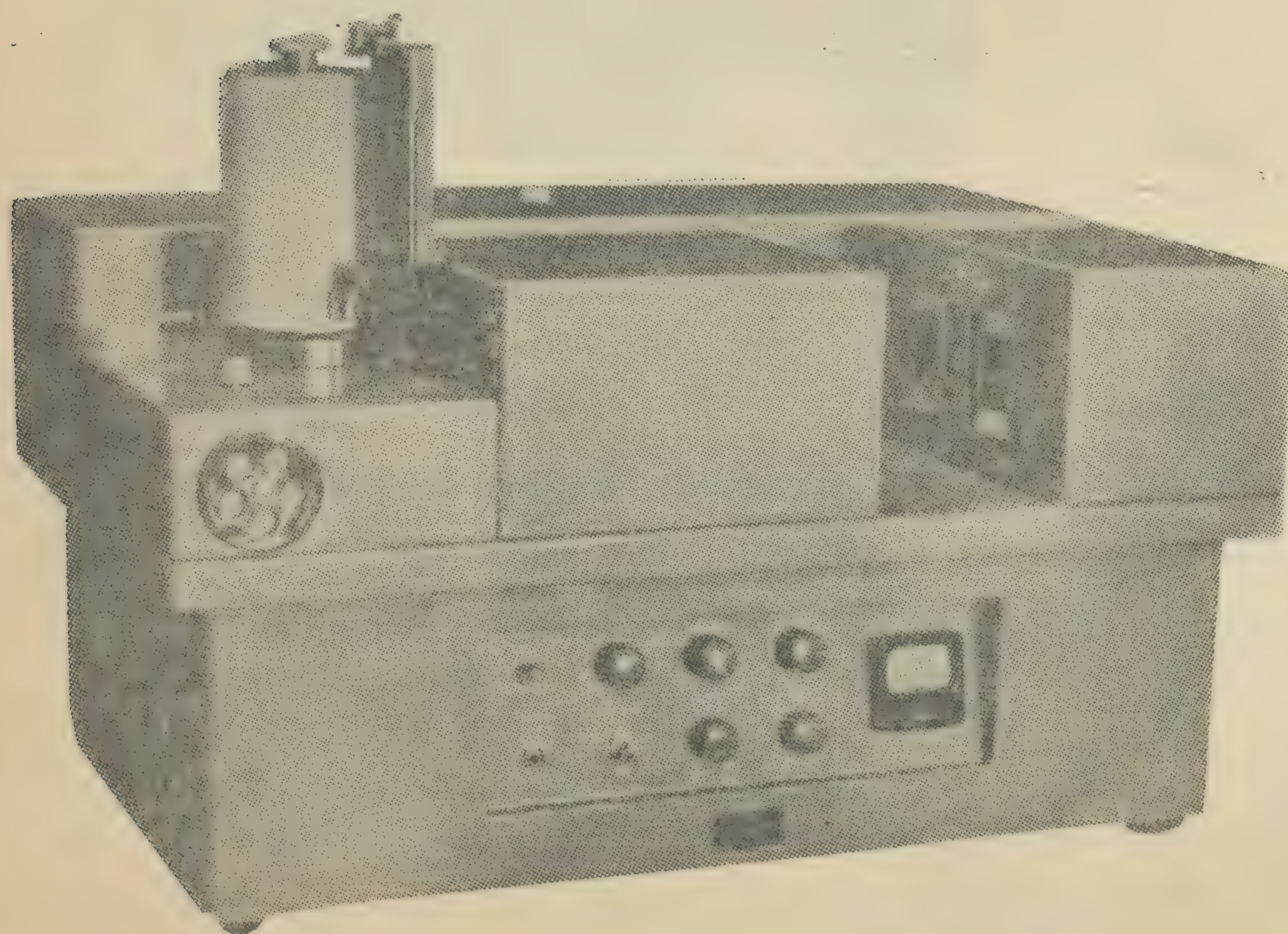
〔圖48〕：紅外線分光光度計 EPI—S型日立製作所製

如圖47，紅外光線的光源，普通用 Nernst 與 Globar 二種發光燈，使用時應附加電壓安定計，使光源的輸出不致因電壓的波動而受影響。其光路 (Optical path) 含一靠近光源的準直鏡(Collimating mirror)，一可變的入口縫，用以調節光量；一球面鏡或弧形鏡，三稜鏡或Littrow鏡，一出口縫，用以選擇所需的波長；另一球面鏡將輻射能聚於接受器上。較新型者程採用双程 (Double path) 的原理（如圖46所示），使輻射能通過三稜鏡或 Littrow 鏡四次（普通者爲二次），如此則波段的擴散更廣，散射 (Scattering) 之可能性亦大爲減低。熱電偶 (Thermocouple) 及測熱片 (Bolometer) 爲二種最常用的輻射能承受器 (Receptor)，其乃吸收投射入之輻射能，再將熱能轉變能或其他的機械能，於放大器中加以放大後即自動的記錄，而得所需的曲線。

普通液體或固體試料管的長度爲 0.01～0.25mm ，氣體試料管則較長，約 5cm～1m 不等，視氣壓及吸收波段的强度而定。通常三稜鏡及試料容器的材料是用 NaCl 或 KBr，因大氣中的水汽易侵蝕之，故必須放置於濕度40%以下的恒溫室中。



〔圖49〕: 紅外線分光光度計 DS301型 日本分光工業（株）製



〔圖50〕: 紅外線分光光度計 IRS型 日本分光工業（株）製

IR 與 UV 的比較：

	IR	UV
測定試料	▲固體、液體、氣體都可測定。 ▲水溶液、酒精溶液則不可。 ▲着色試料可測定。需要量 3mg.	▲固體狀態不可能測定。 ▲水溶液、酒精溶液則可能。 ▲着色試料則不可。較 IR 需要量少。
與構造的關係（定 性）	▲可推定功能基。 ▲但無法測知共價結合的有無。 ▲最適宜鑑定。	▲不能推定功能基。 ▲可測知不飽和結合，特別是共價結合的有無 ▲一般可確認芳香族，但不適於脂肪族的確認
定量分析	▲因吸收帶數目多，對於主吸收帶 (key band) 的選擇很容易，故能作混合物的定量。 ▲因吸光係數不定，若無標準品則無法定量。（但 group type 分析則例外）。 ▲不純物的定量精度爲 0.1～0.5% ，或不純物的檢知限度爲 0.01～1%。	▲因吸收帶寬濶，且數目少，很難作混合物的定量。 ▲因吸光係數一定，雖無標準品，其吸光係數即可使用。 ▲不純物的定量精度或其檢知限度較爲優（0.01%或 0.0001～0.01%）

十四、核磁共振光譜學 [1]

Nuclar Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR

自1946年 E.M. Purcell 氏與 Felix Block 氏各自完成 NMR 的測定以來，則急速發展與 IR.UV 同樣在有機化學上佔相當重要的地位。 UV 是表示分子全體的電子狀態， IR 是表示分子振動狀態的變化，而 NMR 則可將每個氫核（質子）的共振（吸收線）表示於其之特殊位置。NMR 與分 子構造有密切關係，和 IR 同樣在有機化合物的構造決定方面頗爲重要，若兩者相輔爲用，則對有機物構造的研究將更容易，更深入。

NMR 的原理乃是將有磁性的原子核 ，置於均勻的磁場中，在適當條件下，介入一定能量，則引起原子核的共振，將此能量吸收，記錄器上即顯示尖峰狀的曲線 (Peak) 。各種 Peak 的性質即示各種原子核獨具的特徵。

至於 NMR 的主要優點是可測知各原子團中的氫原子數之比，及在同一分子中，其化學性質相同（等價）的原子核，能於相同位置出現吸收。又含於同類的原子團 (-OH, -O-CH_2-,等) 中的 H，雖其分子不同，亦能近似在同位置出現吸收。其裝置如圖53及圖54所示。

NMR 的測定裝置：

由五個主要部分所構成；

(1) 强磁場：是一個均勻的磁場，由掃掠磁場發生器來操縱，使磁場在狹小範圍內發生正確的連續變化。

(2) 無線電波傳送器 (Redio-frequency transmitter)。

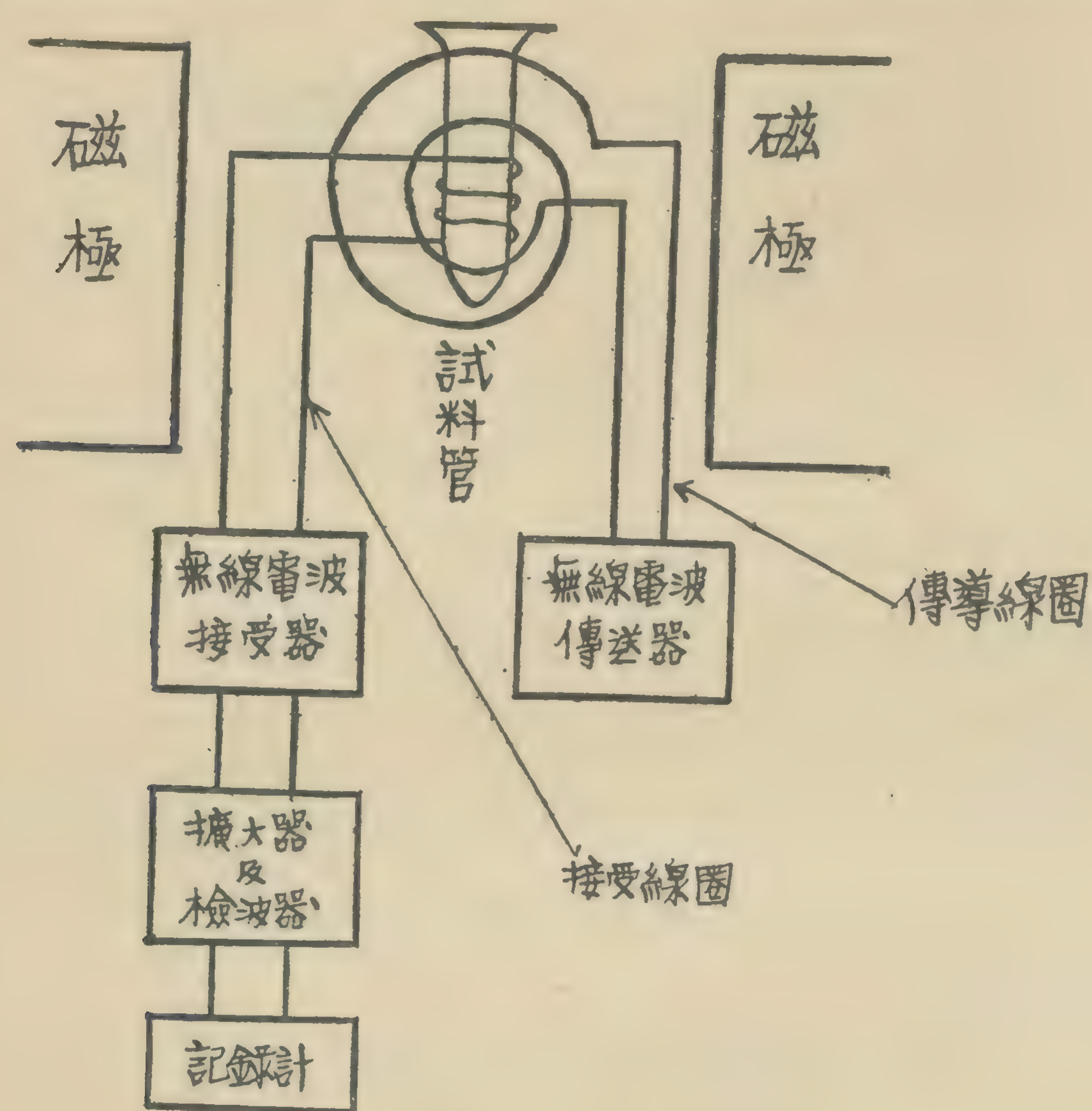
1) 〔Purcell, Pound 等：Phys. Rev. **70**, 988 (1946); Block, Hansen 等：Phys. Rev. **70**, 474 (1946); Jackman: Application of NMR in Organic Chemistry. Pergamon Press, P85 (1959); Karplus: J.Chem. Phys., **30**, 11 (1959); 大木、西田、岩村秀：化學之領域 **19**, 78 (1965); 高橋詢，中川直哉：化學之領域 **13**, 554 (1959)〕。

(3) 無線電波接受器 (Redio-frequency receiver)。

(4) 記錄計及積分器。

(5) 試料支持器：能使試料管作旋轉運動，以增加磁場的均一性。

如圖51的裝置，有一對大磁鐵，加一磁場給試料 (Sample)，則試料中的核磁鐵在此磁場內作Larmor Precessional 運動。磁場強度 (H_0) 大約為 10000～25000 高斯 (Gauss)，但在掃掠線圈內通入強度變化的弱電流，則整個磁場強度就在狹小範圍內連續的發生變化。將傳、接線圈 (Transmitter and Receiver coil) 及試料管置入磁場中央，即因空間量子化(Space quantization) 的關係，試料管內分子的核子能位分裂為兩層，當磁場的振盪頻率 (Vibrationtl frequency, υ) 達到上述分子內兩能位間的遷移頻率 ($\upsilon'=\frac{\Delta E}{h}$) 時，即 $\upsilon=\upsilon'$，則起共振效應 (Resonance effect)，而導致無線電波接受器的電壓振盪 (Voltage Oscillating)，經擴大器，再達記錄器，則可獲得吸收曲線。裝置上，通常固定傳送線圈的頻率 (υ) 為40, 60, 或100 Mc ($1Mc=20^6cps$)。



〔圖51〕：核磁共振儀示意圖

化學轉換 (Chemical shift)：

隨着質子的種類，其 NMR 的吸收曲線所出現的位置不同，通常採用和標準物質之間的距離來表示該位置，此即為化學轉換 (Chemical shift)。至於標準物質曾用過苯 (Benzene)，水，環已烷 (Cyclohexane) 等，但最近多採用四甲基矽甲烷〔Tetramethylsilane, TMS, $(CH_3)_4Si$〕。有機化合物上多採用內部標準法（即於 1～20%的 CCl_4，$CHCl_3$，$CdCl_3$ 等溶液中加入一滴 TMS）來測定。TMS 的化學性質不活潑，沸點低 (bp. 27°C)，易除去，故其吸收曲線僅有1條而不分裂，且出現於較其他質子為高的磁場中。另外還有一種外部標準法，是將溶液及標準物質分置於二重圓筒中（二者不相混合）來測定的；此法須對溶液及標準物質的體積磁化率之差別加以矯正，故最近已不採用了。通常以 δ 值（單位為 ppm.）來表示化學轉換 (Chemical Shift)：

$$\delta\ (\text{ppm.}) = \frac{H_{sample} - H_{reference}}{H_{reference}} \times 10^6$$

H_{sample}：試料所需的磁場強度。

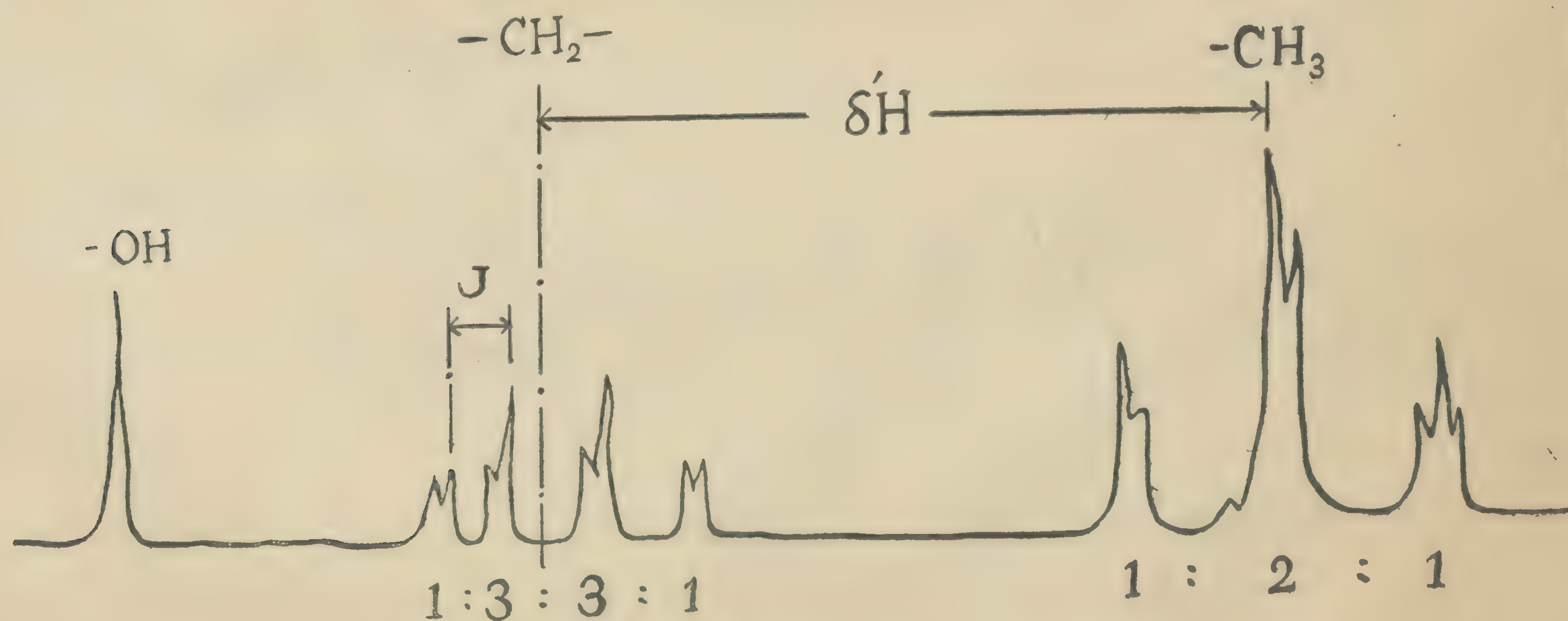
$H_{reference}$：標準物質所需的磁場強度。

另一種表示法是 Tiers 氏所提倡的，定 TMS 爲10ppm. 各信號 (Signal) 與 TMS 的間隔以 τ 值表示，則有： τ(ppm)=10+δ (ppm), 但 τ 值的測定只限用於 CCl_4 及 $CHCl_3$ 溶液，若爲其他溶劑，由於溶劑和（Solvation, 乃溶質與溶劑之間化學結合的現象。）的關係，則吸收曲線的位置會有偏差。通常低磁場的轉換 (Shift) 以 (−) 示之，高磁場者以 (+) 示之。

表示化學轉換 (Chemical Shift) 時，應注意到所用的標準法、溶劑及測定時的溫度，這些條件足以使 δ 值變化，故欲比較討論各種相關連的化合物時，必需在同一條件下測定（磁場強度、溶劑、標準物質、溫度等）。

I–I 結合 (或 Spin-spin 結合)：

在一個分子中，含有 2 個或 2 個以上的質子，其磁矩相互作用時，若達到各核的實際磁場張度 (H) 就起變化，結果可測出吸收曲線的分裂 (Splitting)。這種相互作用，可沿核間的化學結合傳出，故與外磁場無關，由此生成的吸收曲線之分裂稱爲 I–I 結合 (I–I Coupling)，或 S–S 結合 (Spin-spin Coupling)，此分裂線的間隔以 J 表示，稱之爲結合常數 (Coupling Constant)，單位是 cps。例如 EtOH (CH_3-CH_2-OH)，若無自旋結合 (S–S Coupling) 時，其吸收曲線應由相對強度爲 3 : 2 : 1 (CH_3 : CH_2 : OH) 的三條線所形成（實際上，在低敏靈度的裝置可測出此結果）；通常 CH_3– 基由相對強度 1 : 2 : 1 的三條裂線所成，–CH_2– 基(methylene group) 由相對強度 1 : 3 : 3 : 1 的四條裂線所（如圖52所示），此乃自旋結合 (S–S Coupling) 的現象，但甲基 (–CH_3，methyl group) 的三個質子 (proton) 之間不起自旋結合 (S–S Coupling)，故無共振線分裂的生成，此乃因其爲相同之核 (Equivalent nuclei) 的化學轉換也。由上述可知 J 與 δ 值在 NMR 的解析上佔極重要的地位。



〔圖52〕：EtOH 的高分解能 NMR 曲線 (30Mc)

實際應用的注意事項：

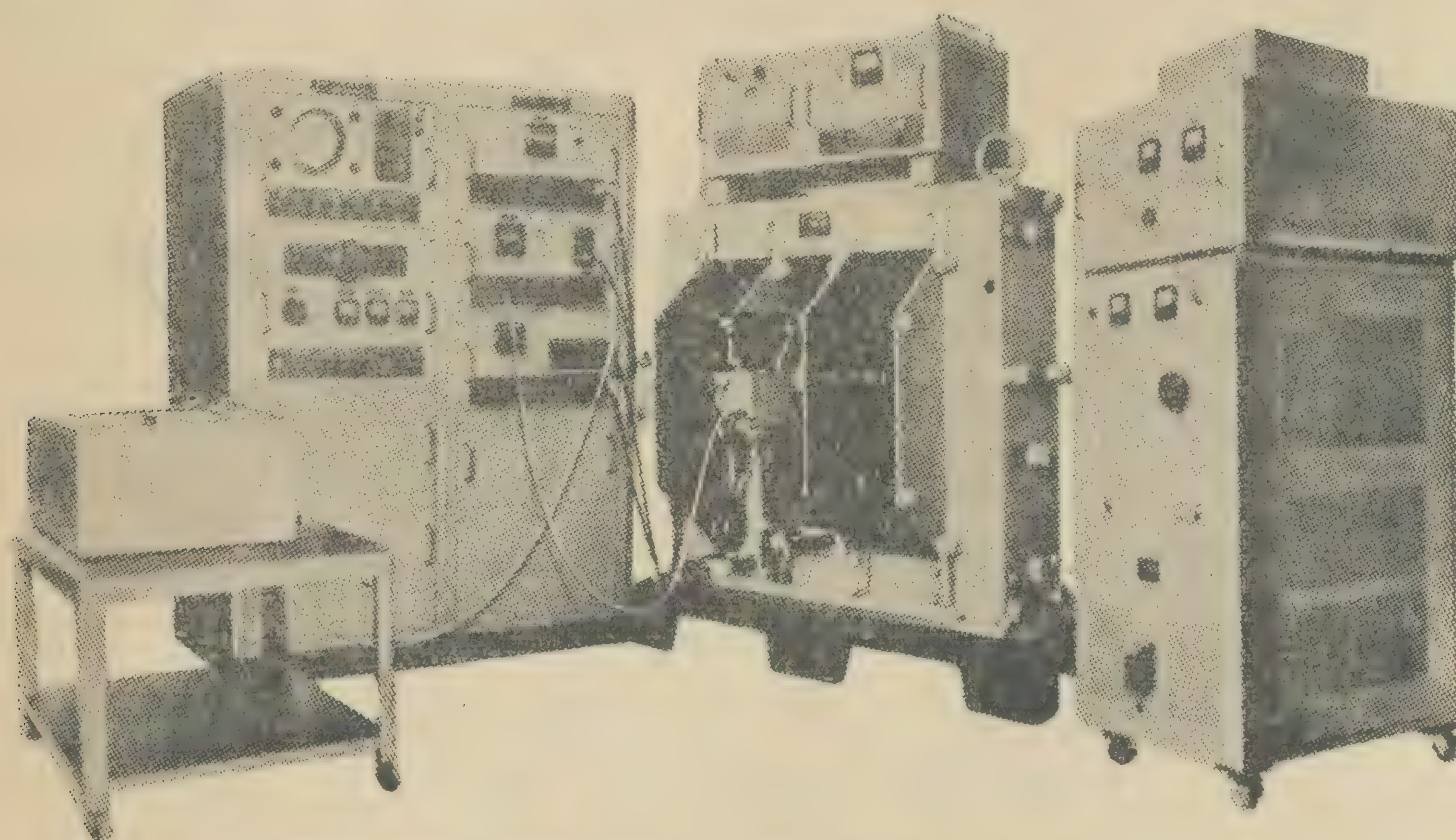
i. 應收集構造類似的化合物之 NMR 資料 (Data)，以作比較並加以檢討。

ii. 決定構造式時，綜合化學上的方法，及 IR. UV 的資料仍未得到結論之際，則 NMR 往往是有效的利器。

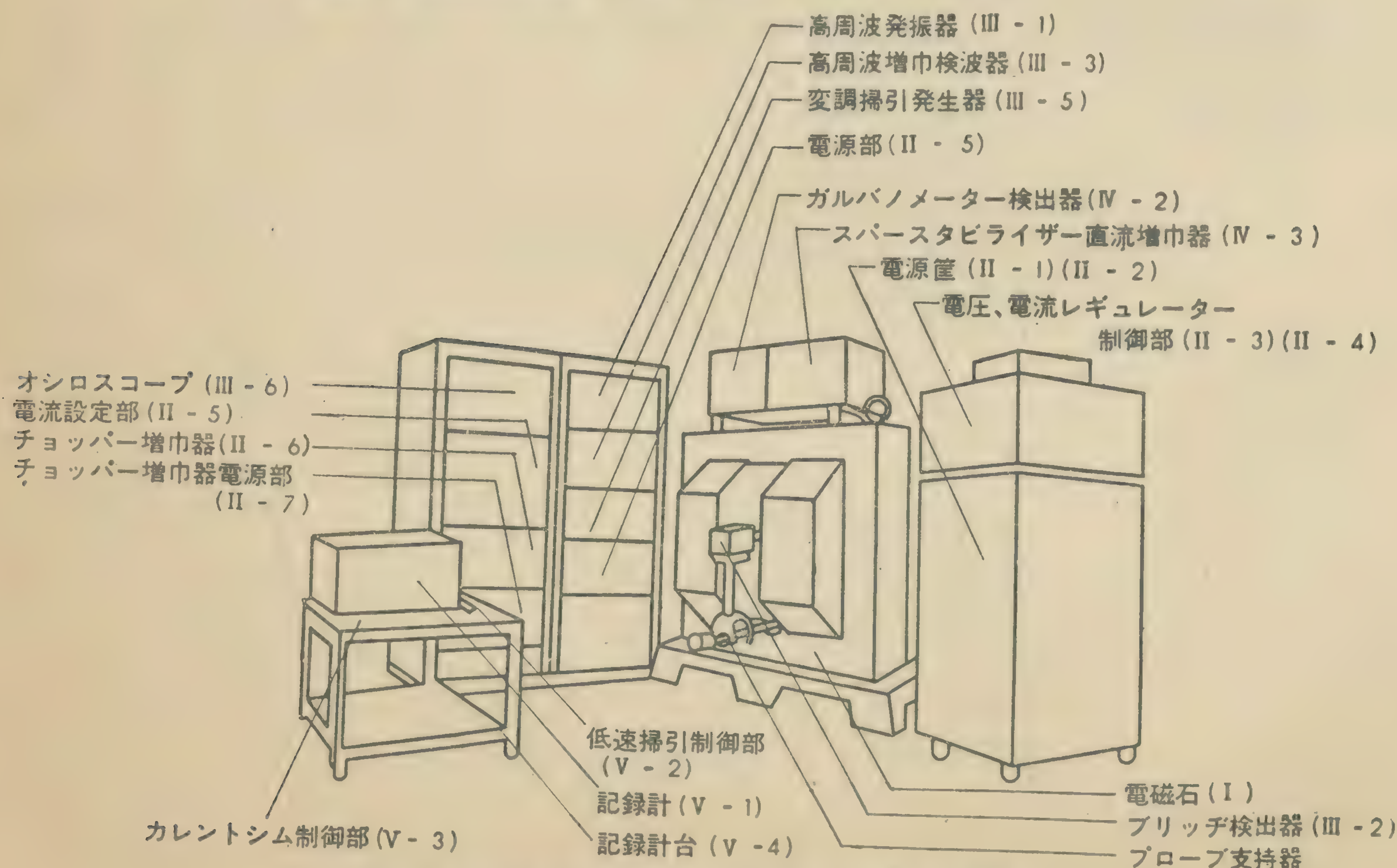
IR 可測知 C=O 基、OH 基等的存在，NMR 僅能檢知有共振記號 (Signal) 出現而與H有關係的基，其他則無法檢知；至於對 OH 基，可區別其是爲醇性羥基 (Alcoholic -OH) 或爲苯性羥基 (Phenolic -OH)。

iii. 欲測定的試料，其元素分析値應力求與標準者相符合；且測定時以溶液爲原則，最好是分子量爲300～600的物質且濃度爲0.1 mol.。液體試料的粘度不大時則直接測定之，若粘度大則因會引起記號 (Signal) 擴大，故必須加適當的溶劑。試料的量應爲 30～100mg.

iv 溶劑盡量選擇不含H的，與溶質不相互作用者，且構造簡單者爲條件，例如 CCl_4 $CDCl_3$ 等是也。



〔圖53〕核磁共振儀 JNM—3型 日本電子 (株) 製



〔圖54〕核磁共振儀，型 JNM-3 型外觀示意圖。

各　　論

各　　論

第一章 脂 肪 族 烴
Aliphatic Hydrocarbons

1. 飽　和　烴
Saturated Hydrocarbons

飽和烴的一般化學通式爲C_nH_{2n+2}，(n代表分子數，以下同)，植物成分正常化合物(Normal Compounds) 的總型爲 $CH_3-(CH_2)_x-CH_3$。碳數在六至十五之間的飽和烴大都在常溫下呈液態，而碳數在十六以上者，則呈白色固態結晶。

松屬 (Pinus genus) 精油：松屬植物的葉子或果皮之蠟皮 (Wax coating)中，含有 Heptane (C_7N_{16})，Nonane (C_9H_{20})，Undecane ($C_{11}H_{24}$) 等固態之 Paraffin，及其他的花臘。

玫瑰花臘 (Rose wax)：

Hexadecane $C_{16}H_{34}$; Eicosane $C_{20}H_{42}$

Henicosane $C_{21}H_{44}$; Docosane $C_{22}H_{46}$

Tricosane $C_{23}H_{48}$; Hexacosane $C_{26}H_{54}$

Heptacosane $C_{27}H_{56}$; Tricontane $C_{29}H_{60}$

蘋果花臘 (Apple wax)：

Heptacosane $C_{27}H_{56}$; Nonacosane $C_{29}H_{60}$

茉莉花臘：

Dotriacontane $C_{32}H_{66}$

仙人掌葉臘 (India fig wax)：

Tritriacontane $C_{33}H_{68}$

Pentatriacontane $C_{35}H_{72}$

蜜臘 (Honey wax)：

Pentacosane $C_{25}H_{52}$; Heptacosane $C_{27}H_{56}$

2. 不飽和烴

Unsaturated Hydrocarbons

不飽和烴的一般化學通式爲 C_nH_{2n-2m} (n>m)，植物界中，通常是 Isoprene (C_5H_8) 之重合體 (polymers)，如 Terpens, Sesquiterpens, Carotenoids 等。

〔註〕 接頭語參考【希臘語，(拉丁語)】：

½ (Semi) ; 1 Mono (Uni) ; 1½ (Sesqui) ; 2 Di (Bi) ; 3 Tri (Ter)
4 Teta (Quadri) ; 5 Penta (Quinque) ; 6 Hexa ; 7 Hepta ; 8 Octa
9 Ennea (Nona) ; 10 Deca ; 11 Hendeca (Undeca) ; 12 Dodeca ; 13 Trideca
14 Tetradeca ; 15 Pentadeca ; 16 Hexadeca ; 17 Heptadeca ; 18 Octadeca
19 Nonadeca ; 20 Eicosa ; 21 Heneicosa ; 22 Docosa ; 23 Tricosa
26 Hexacosa ; 30 Triaconta ; 40 Tetraconta ; 50 Pentaconta…………

第二章 脂 肪 族 醇
Aliphatic Alcohols

1. 飽 和 一 價 醇
Saturated Monohydric Alcohols

飽和一價醇之一般化學通式爲 $C_nH_{2n+1}OH$，碳數在常溫下爲九者呈液態，九以上者爲固態結晶。

酒精醱酵之產物：

Ethylalcohol C_2H_5OH ; Isopropanol $(CH_3)_2CHOH$

Butanol $CH_3(CH_2)_2CH_2OH$; Isobutylalcohol $(CH_3)_2CHCH_2OH$

Isoamylalcohol $(CH_3)_2CHCH_2CHOH$ etc.

2. 不飽和一價醇
Unsaturated Monohydric Alcohols

青葉醇 (Leaf alcohol)：

cis-3-Hexen-1-ol, $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_2OH$. b.p. 156°C.

爲青葉的臭味成分，往往與 Leaf aldehyde 共存。[1]

亦爲日本薄荷油惡臭之原因。[2]

松茸醇 (Matsutake alcohol)

1-Octnol-3 $CH_3(CH_2)_4CHOHCH=CH_2$. b,p. 165°～175°C.

爲松茸芳香成分之一。[3]

胡瓜醇 (Cucumber alcohol)

2-*trans*-6-*trans*-Nonadien-1-ol,

$CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_2CH=CHCH_2OH$, b.p, 100°C.[4]

毒芹醇 (Cicutoxin)

$CH_3(CH_2)_2CHOH(CH=CH)_3(C\equiv C)_2(CH_2)_2CH_2OH$

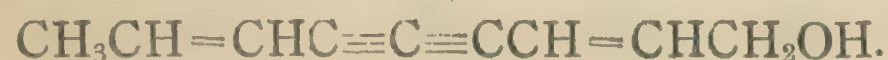
m.p. 54°C. $[\alpha]_D$: -14.5° (in EtOH).

---

1) 〔武井：農化，14, 709 (1928)〕。
2) 〔篠崎、長澤：大阪工試，11回，9號 (1930)〕。
3) 〔村橋：理研，16, 548 (1937)〕。
4) 〔武井：農化，15, 193 (1939)〕。

毒芹 *Cicuta virosa* (*Umbelliferae*) 之有毒成分。[1]

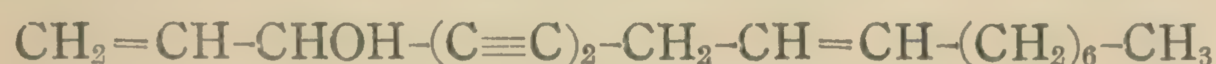
洋甘菊醇 (Matricarianol)



$CH_3CH=CHC\equiv C\equiv CCH=CHCH_2OH.$

含於洋甘菊 (*Matricaria chamomilla*) 花中。

Panaxynol 〔1,9(*cis*)-Heptadecadiene-4,6-diyn-3-ol〕 $C_{17}H_{26}O$. bp. 115。(0.02mg)



$CH_2=CH-CHOH-(C\equiv C)_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_6-CH_3$

藥用人參 *Panax ginseng* 之精油成分。[2]

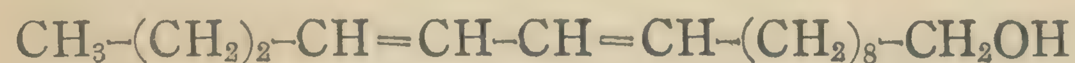
Falcarinone



$CH_2=CH-CO-(C\equiv C)_2-CH_2-CH=CH-(CH_2)_6-CH_3$

Hedera helix 之莖、根。[3]

Bombykol 〔10-(*trans*), 12-(*cis*)-Hexadecadien-1-ol〕



$CH_3-(CH_2)_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_8-CH_2OH$

Bombyx mori 之 Sexual attractant [4]

Gyptol 〔(+)-10-Acetoxy-7(*cis*)-hexadecen-1-ol〕 b.p. 169° (0.2mm.)



$CH_3-(CH_2)_5-CH(OAc)-CH_2-CH=CH-(CH_2)_6-OH.$

Porthetria dispar 之 Sexual attractant.[5]

---

1) 〔E.Anet et al: Chem. & Ind. 752, (1952)〕。
2) 〔高橋、吉倉：藥誌 86, 1053 (1966)〕。
3) 〔Bohlmann, Arndt, Boronowski, Kleine: Ber. **94**, 958 (1961)〕。
4) 〔Butenandt, Beckmann: Z.für Physiol. Chem **324**, 71 (1961); Butenandt, Hecker: Angew. Chem. **73**, 394 (1961)〕。
5) 〔Haller, Acree: JACS. **66**, 1659 (1944)〕。

第三章 脂 肪 族 醛
Aliphatic Aldehydes

1. 飽 和 醛
Saturated Aldehydes

飽和醛的一般化學通式爲 $C_nH_{2n+1}CHO$，通常含於植物精油中。

呈色反應 (Revelation)：

1. 銀鏡反應 (Silver-mirror Reaction)：

   5% $AgNO_3$ soln.+NaOH soln.+NH_4OH+R-CHO⟶Silver-mirror.

2. 菲林試驗 (Fehling's Test)：

   Fehling T.S.+R-CHO⟶Cu_2O (Red)↓

3. Legal Test：

   R-CHO+EtOH+5% Sod. Nitroprusside
   +HAc⟶Blue revelated.
   R-CHO+EtOH+5%Sod. Nitroprusside
   +KOH⟶Red revelated.

Aldehyde	R-CHO	b.p.	分 佈
Acetaldehyde	CH_3—	21°C	桃、蘋果等
n-Butyl aldehyde	C_3H_7—	75°C	Cajuput oil.
Isovalera aldehyde	$(CH_3)_2>CHCH_2$—	93°C	Eucaly oil, Citronella oil.
n-Heptyl aldehyde	C_6H_{13}—	155°C	Castor oil.
n-Octyl aldehyde	C_7H_{15}—	173°C	Lemon oil, Rose oil, 橙花油
n-Nonyl aldehyde	C_8H_{17}—	80°～83°C	Rose oil, Lemon oil.
n-Decyl aldehyde	C_9H_{19}—	92°C	Orange oil, Lemon grass oil.
n-Dodecyl aldehyde	$C_{11}H_{23}$—	m.p. 44.5°C	松葉油，魚腥草

***n*-Heptylaldehyde** (Oenanthol)：

蓖麻油 (Castor oil) 乾餾之產物。爲香料的製造原料。[1)]

$$\underset{\text{Ricinoleic acid}}{CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH} \xrightarrow{\text{乾餾}} \underset{\text{Oenanthol}}{CH_3(CH_2)_5CHO} + \underset{\text{Undecylenic acid}}{CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH}$$

Lauric aldehyde 〔*n*-Dodecanol〕

$C_{11}H_{23}$-CHO m.p. 44.5° b.p. 142°(22mm.) 魚腥草之特有臭氣成分。[2)]

1) 〔石川：日本特許，143, 445 (1941)〕。
2) 〔村上：日本藥報 9, 15 (1925)〕。

2. 不飽和醛
Unsaturated Aldehyde

青葉醛 (Leaf aldehyde) :

2-Hexen-1-al, $CH_3(CH_2)_2CH=CHCHO$, b.p.48°C.

主要與青葉醇 (Leaf alcohol) 共存，爲生葉的臭味成分。[1]

紫葉醛 (Violet leaf aldehyde) :

2.-*trans*-6 *trans*-Nonadien-1-al.

$CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_2CH=CHCHO$, b.p.96°C.

香菫葉 (*Viola odorata*) 中含有。[2]

2-Dodecen-1-al :

$CH_3(CH_2)_8CH=CHCHO$, b.p. 120°～125°C.

爲熱帶植物，日本芫荽 (*Eryngium foetidum*) 全草之異臭成分。[3]

胡荽子 (*Coriandrum sativum*) 的莖葉中亦含有此成分。[4]

---

1) 〔Curtius et al: Ann. 404 (1913)〕。
2) 〔Ruzicka: H. 17, 1592, 1602 (1934)〕。
3) 〔Koolhaas: C.A.Ⅱ. 630 (1922)〕。
4) 〔Koolhaas: C.A.Ⅱ. 630 (1922)〕。

第四章 脂 肪 族 酮
Aliphatic Ketones

爲隨伴精油存在之揮發性物，天然植物中通常爲 Methyl ketone，且比較單獨存在。一般式
$C_nH_{2n+1}-CO-C_mH_{2m+1}$

呈色反應 (Revelation)：

通常利用 Legal Test（見第三章）。且其呈色反應恒比脂肪族醛爲明顯。

Ketone	CH_3CO–R	b.p.	分　　佈
Methyl-*n*-amyl-ketone	$-C_5H_{11}$	152°C	丁字油
Methyl-*n*-heptyl-ketore	$-C_7H_{15}$	90°C	Henruta oil（藝香油）
Methyl-*n*-nonyl-ketone	$-C_9H_{19}$	232°C	Henruta oil（藝香油）
Methyl-*n*-undecyl-ketone	$-C_{11}H_{23}$	260°C	椰子油，Citronella oil
Methyl-iso-heptenone.	$-C_7H_{13}$	173°C	Lemon grass oil

Methyl-*n*-nonylketone $CH_3-CO-C_9H_{19}$ b.p. 232°

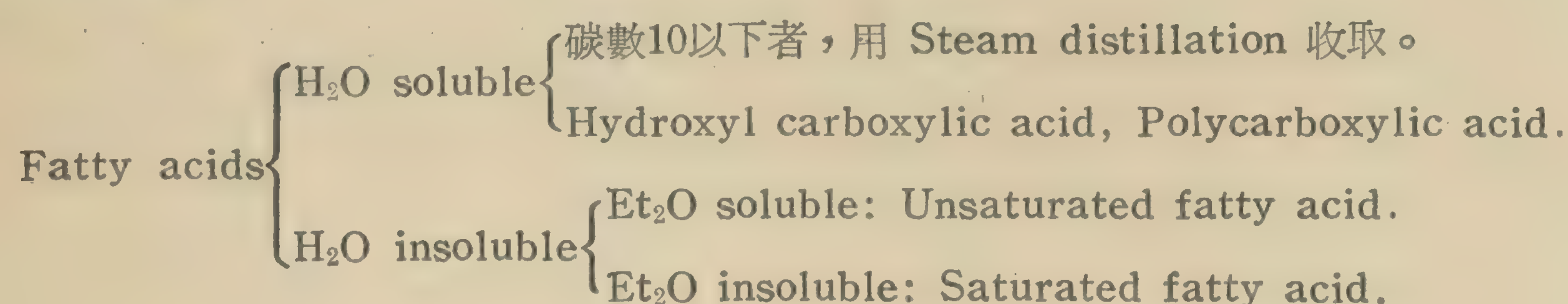
Rutaceae 之精油主成分。[1]

1) 〔篠崎：工化，18，1077 (1915)〕。

第五章　脂　　肪　　酸
Fatty Acids

有機酸廣佈於植物體內各部份，遊離存在的甚少，大都以與鹹金屬或鹹土金屬的元素成 Ester 而存在。多數與 Glycerine 結合所成的 Ester，稱爲甘油化物 (Glycerides)；又動植物體內之有機酸皆因脂肪油而來，故名之爲脂肪酸 (Fatty acids)。[1]

※ 脂肪酸之系統分離：



1.　飽和一鹽基性酸
Saturated Monobasic Acids

飽和一鹽基性酸的一般化學通式爲 $C_nH_{2n}O_2$，植物成分通常是碳數爲偶數的直鎖狀酸 CH_3-$(CH_2)_xCOOH$，碳數在常溫下爲八以下者呈液態；在十以上者是固態結晶。碳數在十以下者，沸點較低，可以利用常壓或減壓蒸餾蒸餾出來；在十以上者，沸點較高，通常爲 Ester，利用減壓蒸餾，再皀化 (Saponification) 後分離出來。

常用英名 (acid)	國際命名法名稱 (acid)	構　造　式	存　在　物
Formic	*n*-methanoic	HCOOH	蕁痲、茉莉花精油，蜂蜜
Acetic	*n*-ethanoic	CH_3COOH	各種 Ester
Propionic	*n*-propionic	$CH_3(CH_2)COOH$	Cacao, Lavender 等
Butyric	*n*-butanoic	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butter，澤瀉，流連 (Durian)
Caproic	*n*-hexanoic	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Butter. 椰子油，Palm oil
Caprylic	*n*-octanoic	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Butter, 椰子油，Palm oil
Capric	*n*-decanoic	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Butter, 椰子油，Palm oil 籔肉桂脂
Lauric	*n*-dodecanoic	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	椰子油，Palm oil, 肉桂脂
Myristic	*n*-tetradecanoic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	肉豆蔻，椰子油
Palmitc	*n*-hexadecanoic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	木蠟，一般動植物油脂
Stearic	*n*-octadecanoic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	牛脂，一般植物油脂
Arachidic	*n*-eicosanoic	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	花生油、荣種油

1) 〔A.W. Ralston: Fatty acids and their derivatives, (Chicago,1948)〕。

Behenic	*n*-docosanoic	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	花生油、菜種油
Lignoceric	*n*-tetracosanoic	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	花生油。
Cerotic	*n*-hexacosanoic	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	蜜臘，Insect wax
Montanic	*n*-octacosanoic	$CH_3(CH_2)_{26}COOH$	蜜臘，Montan wax
Melissic	*n*-triacontanoic	$CH_3(CH_2)_{28}COOH$	蜜臘，Carnauba wax

2. 不飽和脂肪酸
Unsaturated Fatty Acids

不飽和脂肪酸的一般化學通式是 $C_nH_{2n-2m+1}COOH$ (n>m)，m 是代表雙重結合 (Double bond) 的數目；倘若只有一個雙重結合的不飽和酸，在空氣中是很安定的；可是，假如是二個以上，則在空氣中容易因氧化重合後樹脂化。不飽和脂肪酸因爲有雙重結合，故往往有 *trans* 及 *cis* 之立體異構現象存在。

(1) Monoethylene fatty acids (F_1)：

Crotonic	3-methyl-2-propionic	CH_3-CH=CH-COOH	巴豆油
Senecioic	3-methyl-2-butenoic	$(CH_3)_2C$=CH-COOH	橐吾根
Angelic	*trans*-2, 3-di-methylpropenoic	$CH_3CH=C(CH_3)COOH$	Angelica 根
Tiglic	*cis*-2, 3-di-methyl propenoic	$CH_3CH=C(CH_3)COOH$	巴豆油
Obtusilic	4-decenoic		東柏油
Decenoic	9-decenoic	$CH_2=CH(CH_2)_7COOH$	Butter．抹香鯨腦油
Unedecylenic	10-undecenoic	$CH_2=CH(CH_2)_8COOH$	蓖麻子油乾留物
Linderic	4-dodecenoic		東柏油
Lauroleic	9-dodecenoic	$CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	Butter．抹香鯨油
Tsuznic	4-tetradecenoic		烏樟（鉤樟），種子油
Physeteric	5-tetradecenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_3COOH$	抹香鯨油
Myristoleic	*cis*-9-tetradecenoic	$CH_3(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_7COOH$	鯨油，魚油，Butter
Zoomaric	*cis*-9-hexadecenoic		
Petroselinic	*cis*-octadecenoic	$CH_3(CH_2)_{10}CH=CH(CH_2)_4COOH$	繖形科種子油
Oleic	*cis*-9-octadecenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	一般動植物油脂
Vaccenic	*trans*-11-octadecenoic	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_9COOH$	牛脂，猪脂
Gadoleic	*cis*-9-eicosenoic	$CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_7COOH$	魚肝油，海產動物油
Eicosenoic	*cis*-11-eicosenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$	十字科種子油，鯨油
Cetoleic	11-decosenoic	$CH_3(CH_2)_9CH=CH(CH_2)_9COOH$	海產動物油
Erucic	*cis*-13-docosenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{11}COOH$	菜種油
Nervonic (Selacholeic)	*cis*-15-tetracosenoic	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_{13}COOH$	Shark liver oil．腦糖脂質

(2) Diethylene fatty acids (F_2):

Decadienoic	2,4-decadienoic	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH{=}CHCOOH$	南京烏臼種子油
Linoleic	*cis*-9-*cis*-12-octadecanoic	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH{-}CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	半乾性油，乾性油，亞麻仁油，大豆油

(3) Triethylene fatty acids (F_3):

α-Eleostearic	*cis*-9-*trans*-11, *trans*-13-octa-decatrienoic	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CHCH{=}CH(CH_2)_7COOH$	中國產桐油
Linolenic	*cis*-9, *cis*-12, *cis*-15 octadecatrienoic	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	各種乾性油

(4) Polyethylene fatty acids (F>3):

Moroctic	4, 8, 12, 15—octadecatetraenoic	$C_{18}H_{28}O_2$	鰮油、鰹魚
Parinaric	9, 11, 13, 15—octadecatetraenoic	$C_{18}H_{28}O_2$	鳳仙花種子油
Arachidonic	4, 8, 12, 16—eicosatetraenoic	$C_{20}H_{32}O_2$	肝臟、腦等
Clupanodonic	4, 8, 12, 15, 19—docosapentaenoic	$C_{32}H_{34}O_2$	魚油，鯨油
Shibic	hexacosapentaenoic	$C_{26}H_{42}O_2$	鮪油
Nishinic	4, 8, 12, 15, 18, 21—tetracosahexaenoic	$C_{24}H_{35}O_2$	魚油，魚肝油
Thynnic	hexacosahexaenoic	$C_{26}H_{40}O_2$	鮪油
Bonitonic	4, 8, 11, 14, 17, 20, 23—tetracosaheptaenoic	$C_{24}H_{34}O_2$	鰹油

3. 羥基脂肪酸
Hydroxyl Fatty Acids

(1) Monobasic hydroxyl acids:

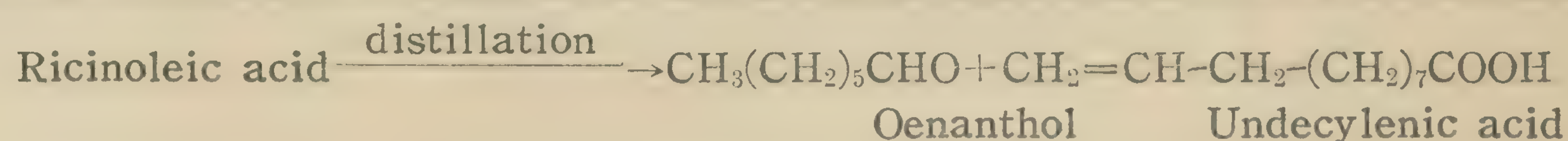
Glycolic	2-hydroxy-ethanoic	$HOCH_2COOH$	甜菜，甘蔗
Lactic	2-hydroxy-propanoic	$CH_3CH(OH)COOH$	乳酸醱酵
Nilic	2-methyl-3-hydro-oxybutanoic	$C_4H_8(OH)COOH$	牽牛種子
Ipurolic	3, 11-dihydroxy-tetradecanoic	$C_{13}H_{25}(OH)_2COOH$	牽牛種子
Jalapinolic	12-hydroxy-hexa-decanoic	$C_{15}H_{30}(OH)COOH$	藥喇叭根
α-Hydroxy-palmitic	2-hydroxy-hexa-decanoic	$CH_3(CH_2)_{13}\cdot CHOH\cdot COOH$	羊毛蠟
Lanopalmitic	?	$C_{15}H_{30}(OH)COOH$	Lanolin
Dihydroxy-stearic	9, 10-dihydroxy-octadecanoic	$CH_3(CH_2)_7CHOH CHOH(CH_2)_7COOH$	蓖麻子油
Cerebronic	2-hydroxytetra-cosanoic	$CH_3(CH_2)_{21}CHOHCOOH$	腦酵母糖脂類

α-Hydroxy-cerotic	2-hydroxyhexa-cosanoic	$CH_3(CH_2)_{23}CHOHCOOH$	腦酵母糖脂類
Lanoceric	?	$C_{29}H_{59}O_2COOH$	Lanolin
	ω-Oxy 脂肪酸（與—COOH 相反端有—OH）		
Sabinic	12-hydroxydodecanoic	$CH_2OH(CH_2)_{10}COOH$	松柏類葉蠟之皂化
Juniperic	16-hydroxyhexadecanoic	$CH_2OH(CH_2)_{14}COOH$	松柏類葉臘之皂化

(2) Hydroxyl unsaturated fatty acids：

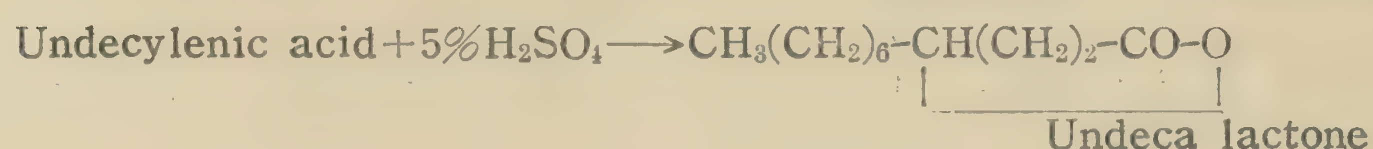
Ricinoleic	12-hydroxy-*cis*-9-octadecenoic	$CH_3(CH_2)_5CHOH\text{-}CH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	蓖麻子油
Dihydroxyocta-decadienoic	9, 14-dihydroxy-10, 12-octadecanoic	$CH_9CHOH(CH{=}CH)_2CHOH\text{-}(CH_2)_7COOH$	桐油

其他 Hydroxynervonic acid（腦糖脂質），α-Kamloleic acid, Isanolic acid 等



Ricinoleic acid $\xrightarrow{\text{distillation}}$ $CH_3(CH_2)_5CHO + CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7COOH$

Oenanthol　　Undecylenic acid



Undecylenic acid + 5% $H_2SO_4 \longrightarrow CH_3(CH_2)_6\text{-}CH(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}O$

Undeca lactone

4. 酮基脂肪酸
Keto Fatty Acids

Licanic	4-keto-9, 11, 13-octadecatrienoic	$CH_3(CH_2)_3CH{=}CHCH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7CO(CH_2)_2COOH$	Licania 屬種子油
Ketodotri-acontanoic	13-keto-*n*-dotri-acontanoic	$CH_3(CH_2)_{18}CO(CH_2)_{11}COOH$	Cochineal wax

其他認爲是植物成分分解物之焦性 Pyrubic acid $CH_3COCOOH$, Levulinic acid $CH_3CO)CH_2)_2COOH$

5. 側鏈脂肪酸
Side Chain Derived from Fatty Acids

(1) 飽和側鏈脂肪酸：

Isobutyric	2-methylpropanoic	$(CH_3)_2CHCOOH$	海猪油
Isovaleric	3-methybutanoic	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	吉草油，海猪油
Methylmyristic	(+)-12-methyltetra-decanoic	$CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_{10}COOH$	Butter, 羊脂
Methylpalmitic	(+)-14-methyl-hexadecanoic	$CH_3CH_2CH(CH_3)(CH_2)_{12}COOH$	Butter, 羊毛蠟
Isopalmitic	14-methylpenta-decanoic	$(CH_3)_2CH(CH_2)_{12}COOH$	牛腎臟，羊毛臘

Tuberculo-stearic	(−)-10-methyl-octadecanoic	$CH_3 \cdot CH_2CH(CH_3)(CH_2)_8COOH$	結核菌
Phytomonic	10-or-11-methyl nonadecanoic	$C_{19}H_{39}COOH$	根頭癌腫病菌
Phthioic	?	$C_{25}H_{51}COOH$?	結核菌
Mycoceranic			結核菌
Diphteric	?	$C_{35}H_{69}COOH$?	白喉菌

(2) 不飽和側鏈脂肪酸：

Mycolipenic	(+)-2, 4, 6-trimethyl-2-tetracosenoic	$C_{26}H_{51}COOH$	結核菌

6. 環狀脂肪酸
Cyclic Fatty Acids

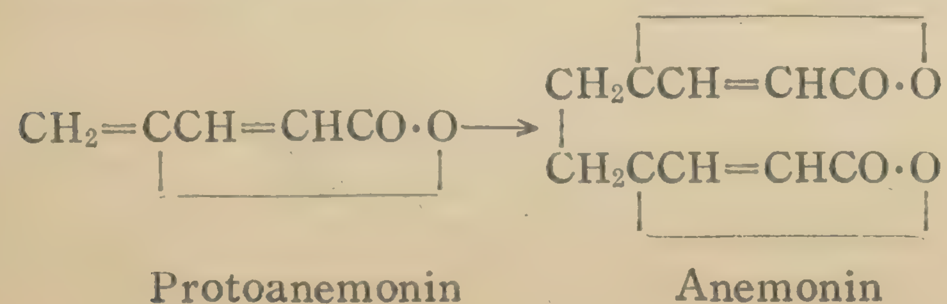
Hydrocarpic	11-(2-cyclopentenyl)-*n*-undecanoic	$\begin{matrix} CH=CH \\ \vert \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH(CH_2)_{10}COOH$	大風子油
Chaulmoogric	13-(2-cyclopentenyl)-*n*-tridecanoic	$\begin{matrix} CH=CH \\ \vert \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH(CH_2)_{12}COOH$	大風子油
Gorlic	13-(2-cyclopentenyl)-6-tridecenoic	$\begin{matrix} CH=CH \\ \vert \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH(CH_2)_6CH=CH(CH_2)_4COOH$	Gorli 油

7. 脂肪族內酯類
Aliphatic Lactones

原白頭翁素 Protoanemonin (Dehydro-α-angelicalactone) : $C_5H_4O_2$

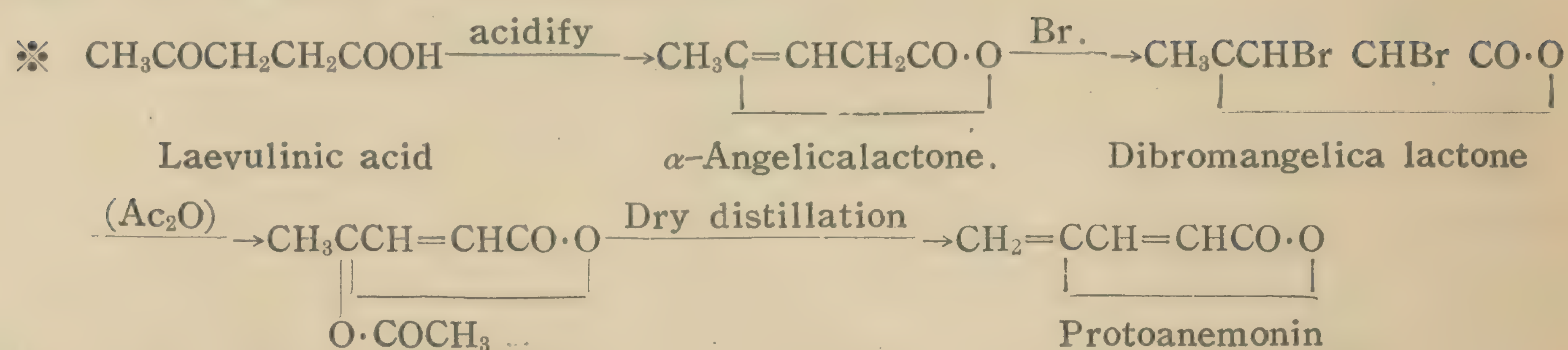
爲毛莨科 (*Ranuculaceae*) 植物特有的强烈刺戟的揮發性成分， 接觸皮膚易促發水泡等炎症。

三花白頭翁 (*Anemone stolonifera*)，威靈仙 (*Clematis chinensis*)，鐵線蓮 (*Clematis japonica*)， 仙人草 (*Clematis paniculata*) 及毛莨 (*Ranuculus Veryii*) 等植物中皆含有此成分，利用水蒸氣蒸餾，於蒸出浮遊的油滴，放置冷却，並加入微量的硫酸，則急速地縮合成無刺戟的 Anemonin ($C_{10}H_8O_4$，m.p. 165°C) 結晶。



Protoanemonin　　Anemonin

其他，可由「朝比奈、藤田氏合成法」得到。[1)]



副山梨酸 Parasorbic acid：(5-Hydroxy-2-hexenoic acid lactone)：

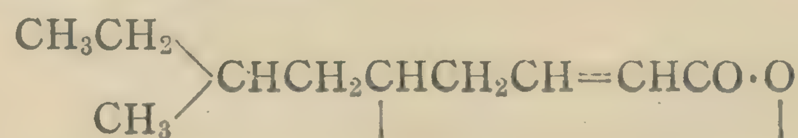
Parasorbic acid, b.p. 221°C. 存在於薔薇科 (*Rosaceae*) 的山梨(*Sorbus aucuparia*) 之果實中，有催吐及抗菌作用。[2)]

Sorbic acid, m.p. 134.5°C. b.p. 228°C.





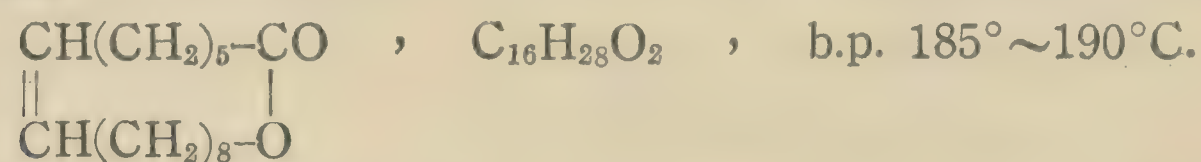
Massoia lactone：



b.p. 123°C. $[\alpha]_D$：-97.3°C

是樟科 (*Lauraceae*) 的 (*Massoia aromatica*) 之精油主成分。[3)]

三惹酯 Ambrettolide (16-Hydroxy-7-hexadecenoic acid lactone)：



爲强烈麝香味之粘稠體，爲錦葵科 (*Malvaceae*) 的假三惹 (三脚破，*Hibiscus Abelmoschus*, Ambrette seed, Musk seed) 中之成分，接觸還原後，生成含有香味之 Juniperic acid lactone。[4)]

〔附〕 **薏苡酯 Coixenolide**：$C_{38}H_{70}O_4$ 淡黃油狀。

(*cis*-9-hexadecenoic 和 *trans*-11-octadecenoic acid 之 2,3-butanediol ester)

薏苡仁 *Coix Lachryna-jobi* var. *Ma-yuen* 之種子。[(5)]





1) 〔朝比奈、藤田：藥誌，**41**, 331 (1921)〕。
2) 〔Kuhn et al: Nw. **31**, 468 (1943)〕。
3) 〔阿部：化誌，**58**, 246, 733 (1937)〕。
4) 〔Ruzicka: H. **9**, 260 (1926)〕。
5) 〔Ukita, Tanimura: Chem. Bull. **9**, 43, 47 (1961)〕。

8. 二鹽基性酸
Dibasic Acids

(1) 飽和二鹽基性酸 (Saturated dibasic acids)：

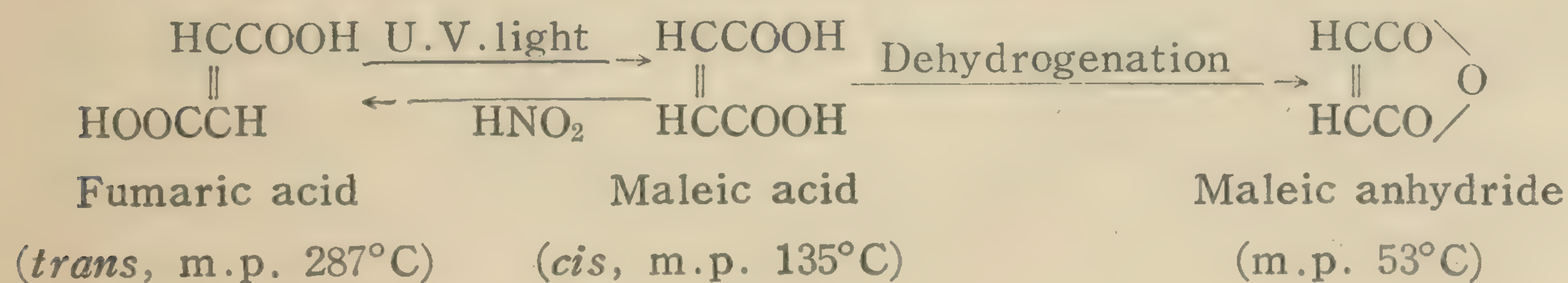
飽和二鹽基性酸的一般化學通式是 $HOOC(CH_2)_nCOOH$，其融點，溶解度等物理性質，恒因其碳數之奇數與偶數的不同而分成兩系列。

英　名 (acid)	構　造　式	存　在　物
Oxalic	$HOOC\cdot COOH$	*Oxalis, Rumex*
Malonic	$HOOC\cdot CH_2\cdot COOH$	甜菜汁
Succinic	$HOOC\cdot(CH_2)_2COOH$	分布廣泛
Glutaric	$HOOC\cdot(CH_2)_3COOH$	甜菜汁，羊毛洗淨液
Adipic	$HOOC\cdot(CH_2)_4COOH$	甜菜汁
Pimelic	$HOOC\cdot(CH_2)_5COOH$	脂肪之氧化
Suberic	$HOOC\cdot(CH_2)_6COOH$	Cork 之氧化
Azelaic	$HOOC\cdot(CH_2)_7COOH$	Castor oil 之氧化
Sebacic	$HOOC\cdot(CH_2)_8COOH$	脂肪之氧化
Eicosane-dicarboxylic	$HOOC\cdot(CH_2)_{20}COOH$	木蠟
Heneiosane-dicarboxylic	$HOOC\cdot(CH_2)_{21}COOH$	木蠟

(2) 不飽和二鹽基酸 (Unsaturated dibasic acids)：

延胡索酸 Fumaric acid (*trans*-Butenedioic acid)：

Fumaria officinalis, Cetralia islandica 中含有此成分。



Fumaric acid (*trans*, m.p. 287°C)　Maleic acid (*cis*, m.p. 135°C)　Maleic anhydride (m.p. 53°C)

Malic acid 加溫生成物中，低溫時以 Fumaric acid 爲主生成物；高溫時以 Maleic acid 爲主成物，且兩者皆有 *cis* 及 *trans* 異構物。

癒創酸 Traumatic acid (*trans*-2-Dodecenedioic acid)：

$HOOC(CH_2)_8CH=CHCOOH$, m.p. 166°C. 是植物性癒創激素 (Wound hormone)之一種，只需 0.1r，對植物體就有促進創傷痊癒的功用。[1]

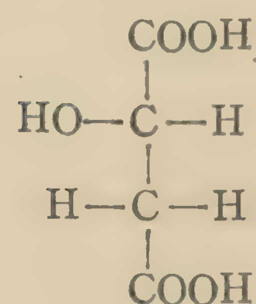
(3) 二鹽基性羥酸 (Dibasic hydroxy acids)：

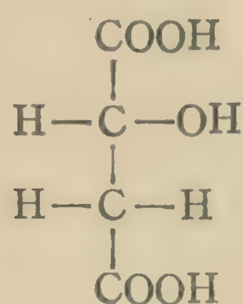
蘋果酸 Malic acid (Hydroxy-butanedioic acid)

爲蘋果、梅、桃、葡萄等果實中之酸味成分，其酸性鈉鹽，可用於非鹽性療法上當鹹味劑

1) 〔English: JACS **63**, 941 (1941); Lauer: JACS **67**, 1171 (1945)〕。

。可由 Maleinic acid 之加水反應大量製造。

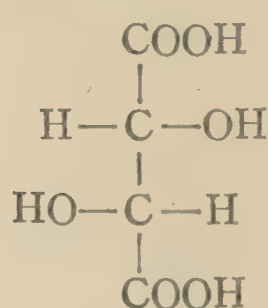


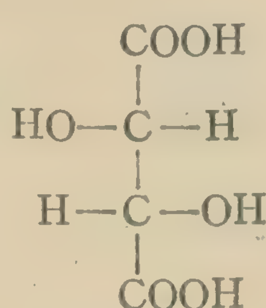


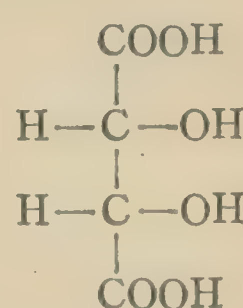
l (−) form　　d (+) form

m.p. 100°C.

酒石酸 Tartaric acid (*d-trans*-1,2-Dihydroxybutanedioic acid)：







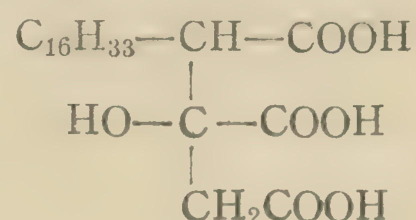
d- form　　*l*- form　　*meso*- form.

d-form 多存在於被子植物果實中，如：羅望子 *Tamarindus irdica*，茄苳 *Bishofia javaica*，雷姆 *Citrus aurantifolia* 中皆含有 Tartaric acid；Rochelle salt (音波檢知器用)，吐酒石 (媒染劑)。

9. 三 鹽 基 性 酸
Tribasic Acids

落葉松蕈酸 Agaricic acid (1-Hexadecyl-citric acid)：

m.p. 142°C，含於落葉松蕈 (*Agaricus officinalis*)中，爲一種止汗劑 (Anhydrotic)。

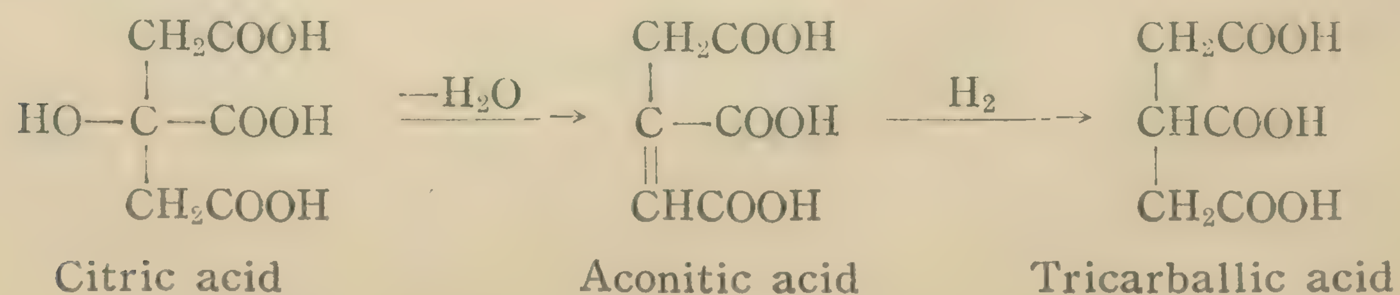


烏頭酸 Aconitic acid (1,2,3-Propenetricarboxylic acid)：

m.p. 191°C，含於甘蔗，*Aconitium napellus* 之中，可由 Citric acid 脫水而得。

枸櫞酸 Citric acid (2-Hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid)

m.p. 75°～100°C，蜜柑、檸檬、梅等之酸味主成分，做清凉飲料用，其鈉鹽水溶液爲一種抗凝血劑。



Citric acid　　Aconitic acid　　Tricarballic acid

第六章 脂 質
Lipids

脂質(Lipids)是脂肪、油、蠟及燐脂之總稱;包括所有的脂肪酸之 Glycerin 及高級 Alcohol esters 並其衍生物。動植物界中,兩者往往相伴存在。

1. 脂 肪 油
Fatty Oil

脂肪油是高級脂肪酸之 Glycerin-esters (Glyceride),植物界中,以植物之種子含量最多;通常於脂肪油的原料中佔百分之卅到五十,最高可達到百分之六十。果肉裡亦含有脂肪油,例如 OIive oil, Palm oil, 木臘 (Japan wax) 等等都是的。

〔溶解性〕:

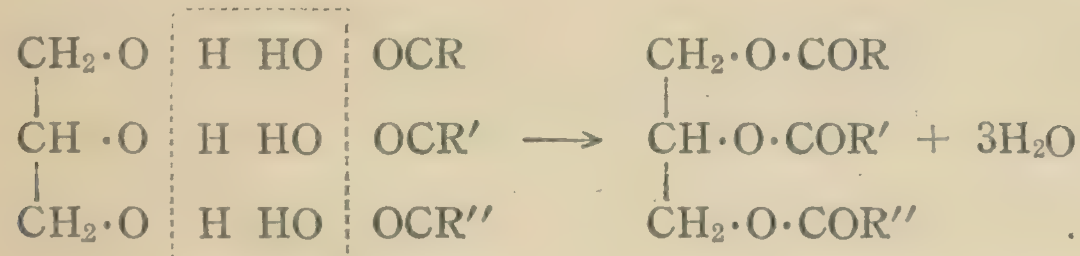
易溶於親脂性之溶媒,如 Ether, Petr. ether, Benzene (C_6H_6),Chloroform ($CHCl_3$),Carbon tetrachloride (CCl_4),Carbon disulfite (CS_2);可溶於熱酒精,熱無水醋酸,冷時則難溶。

〔旋光性〕

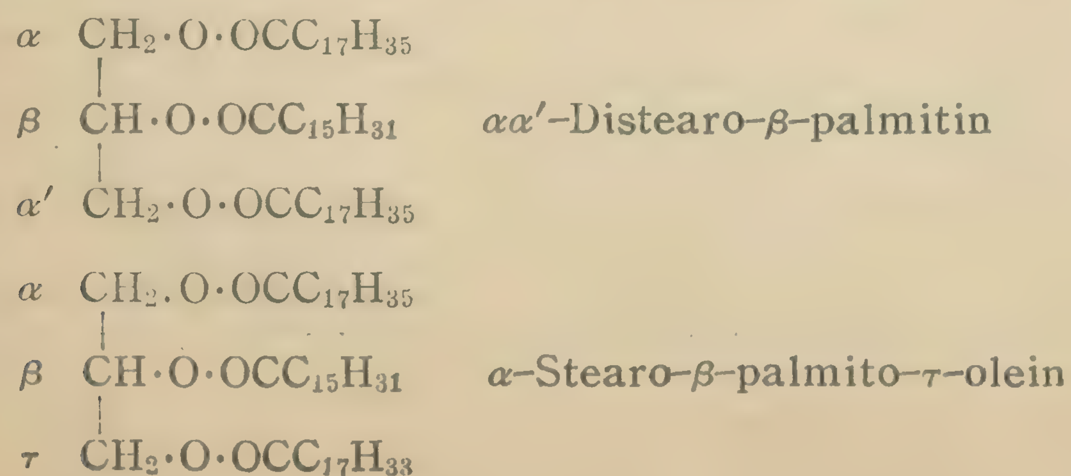
有些脂肪油,如:蓖麻油、大風子油等,其脂肪酸之化學構造上,有不對稱碳原子,故往往有旋光性。

〔組 成〕

是一種脂肪酸之 Glycerin-esters:



所結合的三分子的脂肪酸都相同的話,謂之:單脂質 (Simple glyceride);倘若是兩種以上的脂肪酸所結合成的,謂之:複合脂質 (Mixed glyceride)。複合脂質之命名如下列兩例:



〔化學性質〕：

(1) Saponification：

脂肪油加鹹熱溶後，被鹹化分解而產生 Glycerin 及 Fatty acid 之反應。通常所加的鹹爲 Alcoholic alkaline。

(2) Hydrolysis：

脂肪油加入含水分解酶 (Lipase)，於常溫下起水解作用，分解產生 Glycerin 及 Fatty acid 之反應。

(3) Alcoholysis：

脂肪油與 Alcohol 之混溶液，經加酸或加鹼後加熱處理，則產生 Glycerin 及 Fatty acid 之 Alcohol ester 之反應。

(4) Hydrogenation：

不飽和脂肪油於氫氣中，於常溫常壓下，以 Pt 爲觸媒；或在高溫 (130°C～180°C) 高壓下，以Ni 爲觸媒，被還原成飽和脂肪，使油質硬化 (Hardening) 之反應。飽和後之脂肪卽硬化油 (Hardening oil)。

〔分　類〕：

依其乾性度而分：

(1) 乾性油 (Drying oil)：

碘化價 (Iodine Value) 在 140 以上者，爲乾性油。通常以 Linolic acid, Linolenic acid 較多；Oleic acid 較少。

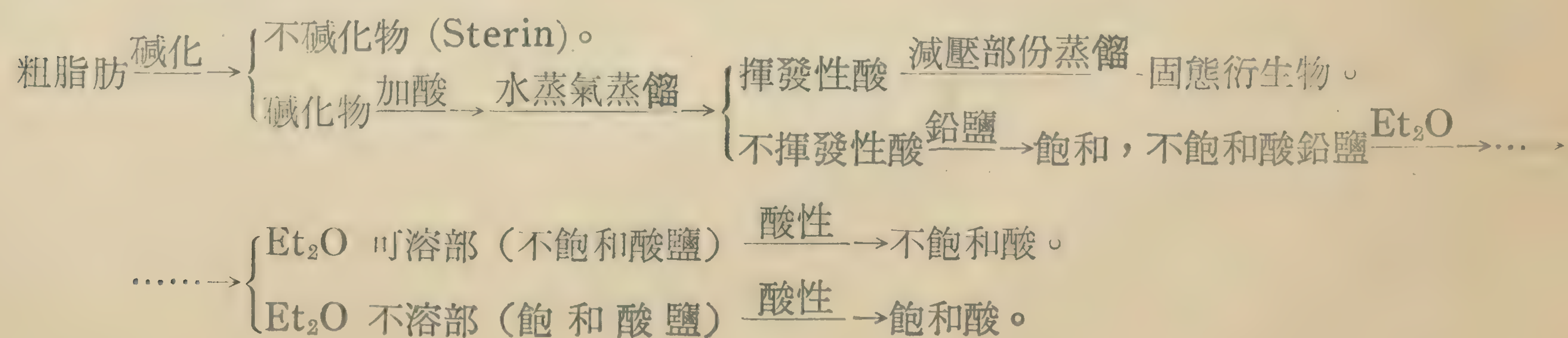
(2) 半乾性油 (Semi-drying oil)：

碘化價在 100～140 之間者，通常以 Linolic acid, Oleic acid 爲主；Linolenic acid 較少。

(3) 不乾性油 (Non-drying oil)：

碘化價在100以下者，以 Oleic acid 爲主；Linolenic acid 甚少。

〔分離法〕：脂肪中脂肪酸之分離。



※ 主要植物油

	名稱	原料植物	原料部分含油量	碘價	酸主成分
乾性油	荏油 Perilla oil	荏 (唇形科) *Perilla frutescens*	種子 40～49%	190～207	linolic, linoleic
	亞麻仁油 Flax seed oil	亞麻 (亞麻科) *Linum usitatissium*	種子 28～44%	168～180	linoleic, linolic oleic
	桐油 Wood oil, Tung-oil	(大戟科) *Alurtics Fordii.*	種子 約 36 %	146～164	elaecstearic, oleic
	向日葵油	向日葵 *Helianthus amuus*	種子	133～134	oleic, linolic
半乾性油	大豆油 Soya bean oil	大豆 (豆科) *Glycine Soya*	種子 14～17%	125～134	linoleic, oleic
	胡麻油 Sesame oil	胡麻 (胡麻科) *Sesamum indicum*	種子 45～55%	110～114	linoleic, oleic. palmitic
	綿實油 Cotton seed oil	綿屬各種 *Gossypium* (*Malvaceae*)	種子 35～40%	107～113	linoleic, oleic. palmitic
	菜種油 Rape seed oil	(十字科) *Brassica Campestris*	種子 38～45%	101～102	erucic, linolic, oleic
	糠油 Rice oil	稻 (禾本科) *Oryza sativa*	米糠 15～16%	105～107	oleic, linolic, palmitic
不乾性油	花生油 Peanut oil	花生 (豆科) *Arachis hypogaea*	種子 42～56%	83～100	oleic, linolic, arachnidic
	椿油 Tsubaki oil	椿 (椿科) *Camellia japonica*	種子 約 35 %	78～86	oleic, linolic, palmitic, steraic
	杏仁油 Apricot kernel oil	*Prunus Armeniaca* (*Rosaceae*)	種子 約 35 %	90～105	oleic
	蓖麻子油 Castor oil	蓖麻 *Ricinus communis* (*Enphobiaceae*)	種子 56～69%	82～84	ricinoleic, oleic dioxystearic
	大風子油 Chulmoogra oil	*Hydnocarpns* 屬各種		85	hydrocarpic, chanlmoogric
	橄欖油 Olive oil	Olive tree *Olea europaea* (*Oleaceae*)	果肉 約 20 %	82～84	oleic, palmitic, linolic
植物油	椰子油 Coconut oil	椰子 (*Palmae*) *Cocos nucifera*	胚乳	7.5～10	lauric, myristic
	Palm oil	油椰子 (*Palmae*) *Elaeis guineensls*	中果皮 50～67%	43.8～58.5	palmitic, oleic
	Cacao butter	*Theobroma Cacao* (梧桐科) (*Steruculiaceae*)	種子 40～50%	34～38	palmitic, stearic oleic
	肉桂脂 Cinnamon butter	藪肉桂 (樟木科) *Ciunamomum japnicum*	種子 約 35 %	6.3 (粗製) 3.3 (精製)	lauric, capric
	木蠟 Japan wax	烏臼 *Sapium sebiferum* (*Eupharbiacae*)	果皮及果肉 49～60%	10.3～13.8 (生) 3.5～10.6 (晒)	palmitic, oleic japanic

※ 主要動物油：

名稱	原料動物	原料部分含油量	碘價	酸主成分
鰮油 Sardine oil	*Sardina melanostica*	全體	170～188	(鰮酸) Sardinic

鰊油 Herring oil	*Clupea pallasii*	全體	100～135	oleic
肝油 Liver oil	*Gadus macrocephalus*	肝臟 50 ～ 70%	140～175	palmitic zoomaric, oleic
鯨油 Whale oil	長須鯨，背美鯨 (*Mysticete*)	皮下脂肪層 內臟，骨等	92.2～153.7	oleic, palmitic
豚脂 Lard	豚 *Sus scrofa*	脂肪組織 77 ～ 88%	46～80	palmitic, stearic oleic
牛脂 Beaf tallaw	牛 *Bostaurus* var. *domesticus*	脂肪組織	33～53	stearic, oleic

2. 蠟
Waxes

蠟是高級脂肪酸與高級一價 Alcohol 之 Ester。植物的葉、莖、果實等之表皮上往往履被一層蠟皮 (Wax Coating)，內有蠟存在；使植物有防水、防腐的作用。

(1) **植物蠟** (Vegetable waxes):

(a) **Carnauba wax：**

由 *Copernica cerifera* 之葉可取得 Carnauba wax, mp. 80°C～87°C，主成分是 Myricyl cerotinate $C_{25}H_{51}COOC_{31}H_{61}$。

(b) **Palm wax：**

由 *Ceroxylon andicola* 之葉（南美產）可取得 Palm wax；其主成分是 Ceryl cerotinate, $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{53}$。

(c) **Lac ：**

由寄生在 *Zizyphus jujuba* 之 *Coccus lacca* 的雌蟲，所分泌於體表上之 Wax，可用 H_2O 熱浸抽集。其主成分爲 Lacceryl laccerate, $C_{31}H_{63}COOC_{32}H_{65}$。

(2) **動物蠟** (Animal waxes):

(a) **蜜蠟 (Bees wax)：**

由蜂巢之水浸液中，可取得浮遊其上之 Bees wax; mp. 63°C～67°C，其主成分爲 Miricyl palmitate, $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$。

(b) **伊保多蠟 (Japanese insect wax)：**

由寄生在木犀科 (*Oleaceae*) 植物樹枝上之一種介殼蟲科的 *Ericerus pela* 之雄蟲，其體表所分泌物中，可取得此臘；其主成分爲 Ceryl cerotinate, $C_{25}H_{51}COOC_{26}H_{54}$。

(c) **鯨蠟 (Spermaceti)：**

爲抹香鯨之頭部油中的固態成分，其主成分爲 Cetyl palmitate, $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$，往往應用於化粧品 Cream 等上。

(3) **Estolide:**

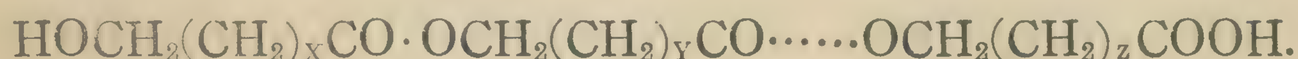
是鏈狀脂肪酸的羧基（-COOH）與另一終端的羥基（-OH），逐一分別結合而成的 Ester，謂之：Estolide：亦卽多個 ω-Hydroxy fatty acid 的結合體。

ω-Hydroxy fatty acid 之一般化學通式爲：$HOCH_2$-$(CH_2)_n$-COOH,

例如：Sabinic acid $HOCH_2$-$(CH_2)_{10}$-COOH

Juniperic acid　$HOCH_2$-$(CH_2)_{14}$-COOH

則 Estolide 之型式：



$$HOCH_2(CH_2)_XCO\cdot OCH_2(CH_2)_YCO\cdots\cdots OCH_2(CH_2)_ZCOOH.$$

這種蠟狀物質，通常由三到五個分子的 ω-Hydroxy fatty acid 結合而成；廣泛分佈於松柏類的葉蠟之中。[1]

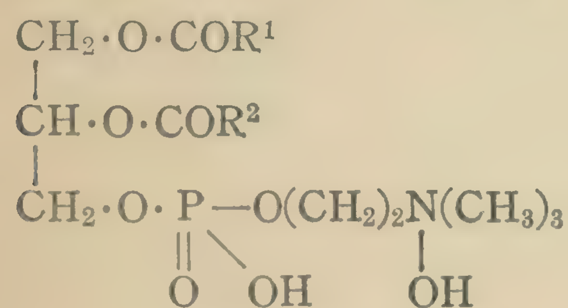
3. 燐　脂　體
Phosphatids

燐脂體是由脂肪酸與一分子的燐酸（Phospholic acid）置換後與鹽基結合而成的；通常與脂肪共存而廣佈於動植物中；其溶解性質與脂肪相似，易溶解於親脂性的有機溶媒，如：Ether, Benzene, Chloroform, Carbon disulfite 等之中。[2]

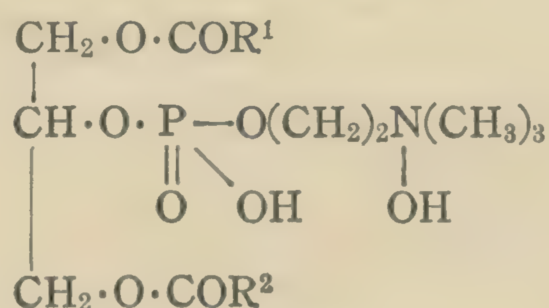
(1) **卵燐脂 (Lecithin):**

可由動物體中之卵黃，神經組織，及其他內臟之中分離出來。又植物體的種仁中（尤以豆科植物）含量甚多。通常大豆中含1.3～2%，*Lupinus luteus* 的豆仁中含2.14%。澤瀉 *Alisma plantago* L.[3]

Lecithin 有 α-, β- 兩種，通常共存，但 β-Lecithin 較多。



α-Lecithin



β-Lecithin

※ 燐酸所結合之鹽基爲 Choline $(CH_3)_3NOHCH_2CH_2OH$。

Lecithin 有强力的乳化作用，可依其對細胞膜之滲透性調節脂肪之代謝功用，爲一種 Anti-Cholesterol Substance。Lecithin 能被分解酶 Lecithinase 所分解，Lecithinase 可由 *Cobra* 中得到，一分子的 Lecithinase 可分解一個脂肪酸脫離。

Lecithin 部份水解之後，可得到溶血性甚强的 Lysolecithin。[4]

---

1) 〔Bougult: C.r. 147, 1311 (1908)〕;〔刈米敎授退官紀念論文集，(1957)〕。
2) 〔H.Thierfelder:Chemie der Cerebroside und Phospatide〕。
3) 〔小林：藥誌，80, 1456 (1960)〕。
4) 〔Maclean: Lecithin and allied substances〕。

〔Casanova Reaction〕:

含有 Lecithin 的 Alcohol extract，經減壓蒸餾蒸乾後，其 Residue 以 Ether 抽取，而後將10%之 Ammonium molybdate 2～3滴，滴加入 Ether 浸液中，由器壁緩緩滴注濃硫酸，在下層 (H_2SO_4 layer) 因有 Lecithin 存在而呈櫻紅色呈色反應，久置則變成綠黃色或深青色。

(2) **腦燐脂 Cephalin** (Kephaline):

Lecithin 中之結合鹽基 Choline 被 Colamine (Ethanol amine), $HOCH_2CH_2NH_2$，所取代之燐脂就是 Cephaline，是黃無晶形粉狀的血液凝固劑，可當止血劑，肝功能試驗等其他用途。Cephaline 最初由腦中分離，植物種子中之含量雖微，但分佈極廣，且在花生 (*Arachis hypogaea*)，向日葵 (*Helianthus amuus*)，及棉 (*Gossypium*) 等植物之中，含量比 Lecithine 為多。

4. 醣 脂 類
Glycolipids

動物之腦中含有，加水分解可得到D-Galactose,Sphingnosine $CH_3(CH_2)_{12}CH=CHCH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$，及其他之鹽基，Cerebronic acid $CH_3(CH_2)_{21}CH(OH)COOH$，及其他酸類。

第七章　脂肪族含氮化合物
Aliphatic Nitrogen Compounds

1. 氨基化合物
Amino Compounds

(1)　乙醇胺 **Ethanol amine** (Colamine):

$HOCH_2CH_2NH_2$，b.p. 171°C，由燐脂體之Cephaline 的加水分解而得到。

(2)　膽素 **Choline** (Ethanolamine trimethylammonium hydroxyde):

$HOCH_2CH_2N(CH_3)_3OH$, Syrup 狀，但可與 Chloride, Picrate 及鹽化白金等結合成優美的結晶性之複鹽。Choline 往往存在於動物體之膽汁中，亦往往結合於 Lecithin 中存在。

(3)　乙醯膽素 **Acetylcholine:**

$CH_3COO(CH)_2N(CH_3)_3OH$，麥角 (*Ergota*)，薺，綿屬及 *Viscum album* 等皆含有 Acetylcholine，爲强烈之子宮收縮劑，對小兒痲痺之治療頗著功效。

(4)　神經素 **Neurine** (Dehydrocholine):

$CH_2CHN(CH_3)_3OH$，顧名思義，Neurine 即由 Neuron 這個字而來，在動物體腦組織中微量存在，腐蛋白中亦可取得此成分；又其爲屍毒中特有成分之 Ptomain 的一個成分，是一種激毒性的物質。

(5)　蕈毒素 **Muscarine** (Hydroxy choline):

$CH_3CHCHOHCH_2CHCH_2N(CH_3)_2OH$, 爲 *Amanita muscarina*，*Inocybe rimosa* 等之有毒成分，過量使用，往往有副交感神經末梢的興奮及大量發汗之顯著的中毒現象；可應用 Atropine 來抗衡。[1]

(6)　牛磺酸 **Taurine** (Aminoethylsulfonic acid):

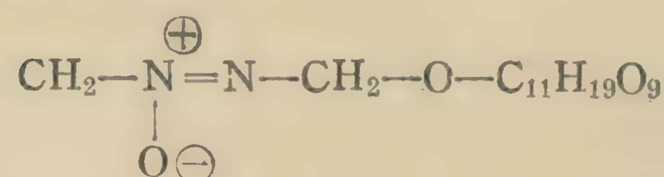
$NH_2CH_2CH_2SO_3H$, 或$NH_3CH_2CH_2SO_3$；往往與牛膽汁中的 Cholic acid 結合成 Taurocholic acid 而存在；由鱆魚，鮑魚等煎汁中可得到 Taurine。

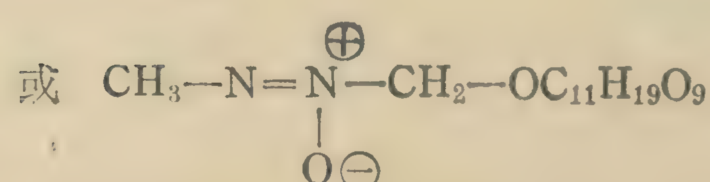
2. 非鹽基性氮化合物
Nonbasic Nitrogen Compounds

(1)　**Macrozarmine** (Primeverosyl-hydroxy-azoxymethane):

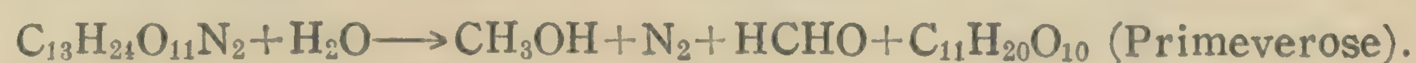
1) 〔C. H. Eugster: Helv, **40**, 888 (1957); Kögl: Ann. **489**, 156 (1931); **552**, 1 (1942); Exp. **13**, 137 (1957)〕。

$C_{13}H_{24}O_{11}N_2$；mp. 199°～200°C；$[\alpha]_D^{16}$-70°；



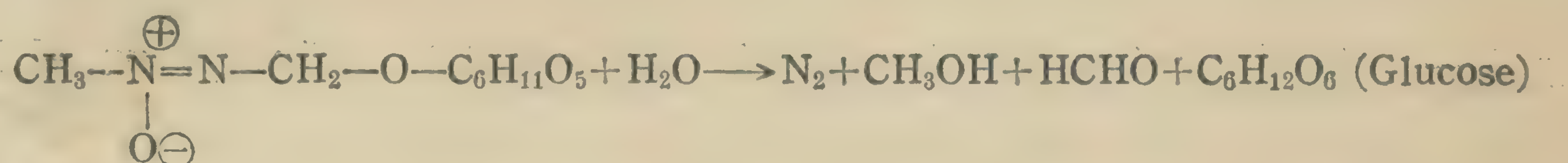


蘇鐵科 (*Cycadaceae*) 植物，***Macrozamia riedlei*** 的種子中，含有毒之 Macrozamine，它可被加水分解而產生 Primeverose 及有毒的 HCHO 等。[1]



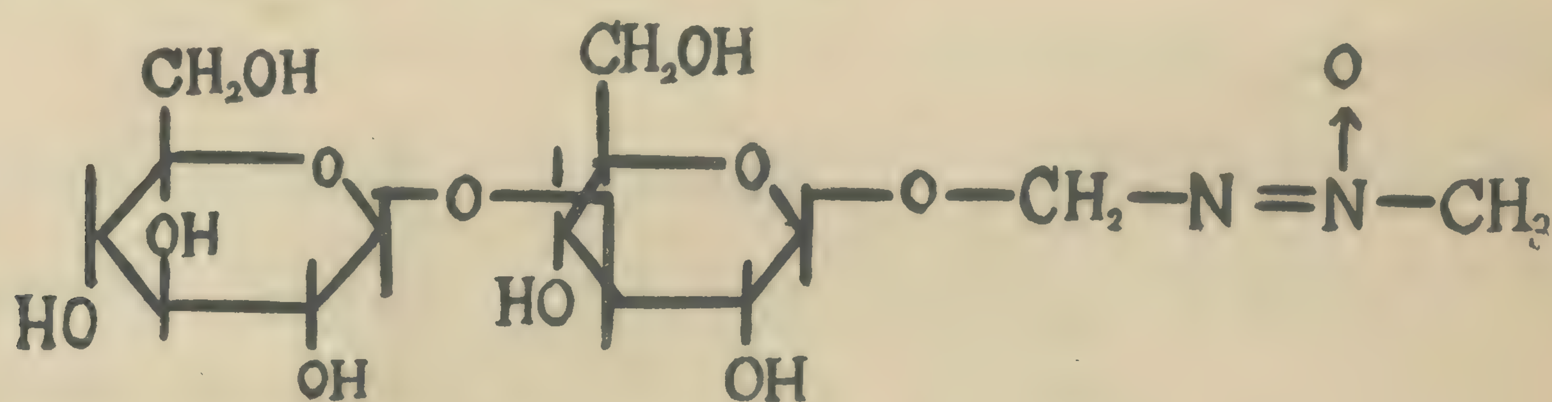
(2) **蘇鐵素 Cycasin** (Glucosyloxyazoxymethane):

$C_8H_{16}O_7N_2$；mp. 145°C；蘇鐵 (*Cycas revoluta*) 的種子及其莖幹中含有此成分，亦能分解產生 Formaldehyde HCHO。[2]



(3) **新蘇鐵素 Neocycasine A** (β-Laminaribiosyloxyazoxymethane):

$C_{14}H_{26}O_{12}N_2$；為由蘇鐵 ***Cycas revoluta*** 的種子所抽取的成分。[(3)]



Neocycasin A.

1) [B.Lythgoe, N.V.Riggs: Soc. 2716 (1949); 2309 (1951)]。
2) [西田、小林、永濱：生化學，**28**, 70 (1956)]。
3) [Nishida: Bull. Agr.Chem. (Japan) **23**, 460 (1959)]。

第八章 氨 基 酸
Amino Acids

1. 氨基酸類
Amino Acids

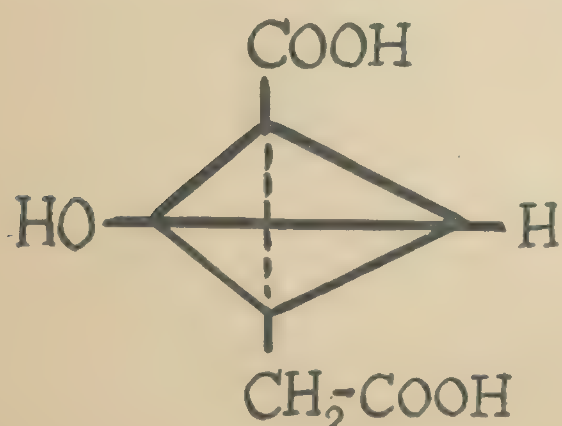
氨基酸是構成蛋白質的主要單位，由蛋白質分子水解所得的氨基酸已有30種之多，且均爲 α-氨基酸（但甘氨酸 Glycine, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, 則爲例外。）通常僅 *l*-型氨基酸才可供生體所利用，至於 *d*-型氨基酸則被排泄掉，而 *dl*-氨基酸則得自合成。

氨基酸的一般構造式爲：$R-CH(NH_2)-COOH$，因其含有氨基 (Amino group, $-NH_2$) 及羧基 (Carboxyl group, $-COOH$)，故兼具酸與鹼的性質。大部分氨基酸爲結晶性，且有甘味，易溶於水，其水溶液呈中性。除甘氨基 (Glycine, Glycocoll) 外，其他皆有旋光性 (Optical rotation)。[1]

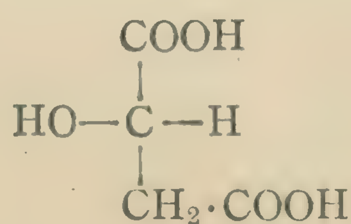
(1) **立體化學** (Stereochemistry):

氨基酸中含氨基 ($-NH_2$) 的碳素，$-{}^*CH(NH_2)-COOH$，或醣類末端基的鄰位碳素，$-{}^*CH-(OH)-CH_2OH$, 其立體配置 (Configuration) 皆有一定的規則。若以蘋果酸 (Malic acid, $HOOC \cdot {}^*CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$) 的立體配置爲基本，則與左旋蘋果酸 (*l*-Malic acid) 的立體配置相同者列爲L系，與右旋蘋果酸 (*d*-Malic acid) 相符者列爲D系。這種的立體配置實際上與旋光性毫無關係。在旋光度方面，左旋性者以(−)或 *l* (=laevo, 左) 示之，右旋性者以(+)或 *d* (=dextro, 右) 示之，因此D系左旋性物質則以 D(−)-表示。

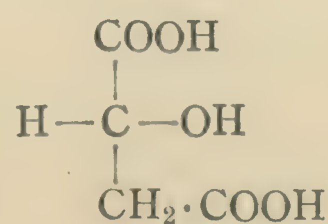
左旋蘋果酸的立體構造式如(A)所示，其平面式如(B)所示，右旋蘋果酸則如(C)所示：



(A)



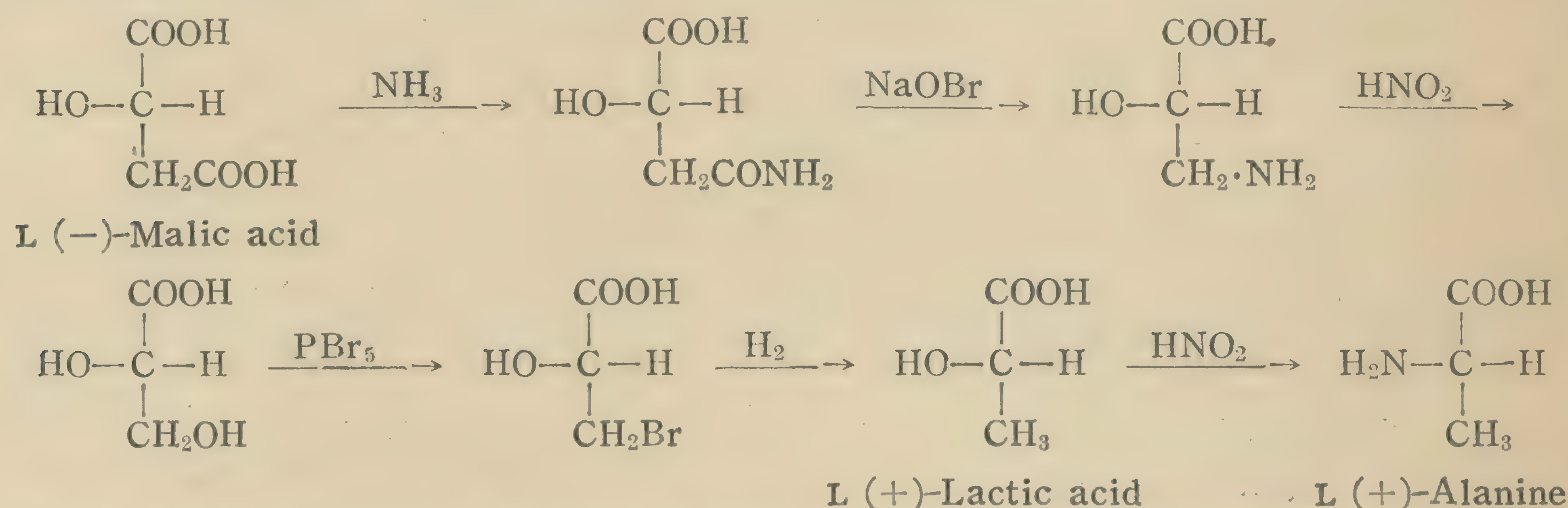
(B) *l*-Malic acid



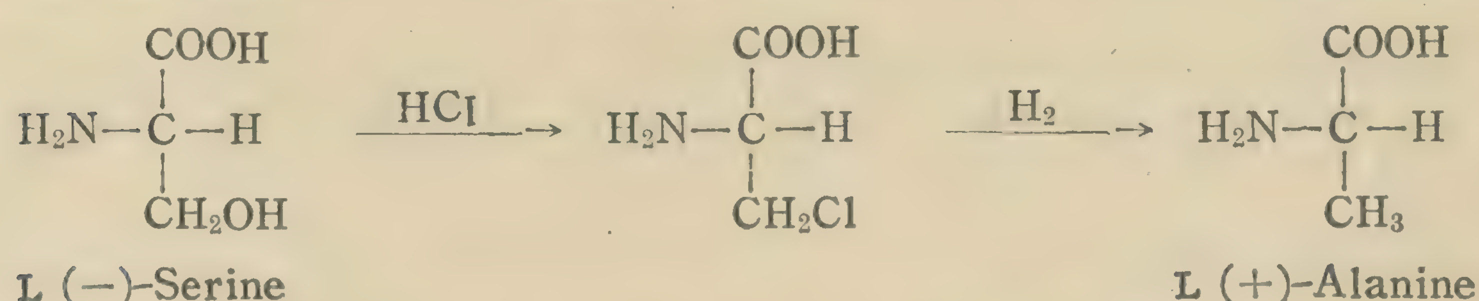
(C) *d*- Malic acid

1) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy 242, 384, (1959); 宮道、嶋野：動植物成分 133, (1955)〕。

左旋性蘋果酸經下述反應，衍化而得右旋性乳酸 (*d*-Lactic acid)，L系右旋性乳酸則以 L(+)-Lactic acid 示之。蛋白質經水解後可得右旋性丙氨酸 (*d*-Alanine)，加亞硝酸(Nitrous acid)作用，則生成右旋性乳酸，故此丙氨酸以 L(+)-Alanine 示之。



左旋性絲氨酸(*l*-Serine)，經下述反應而得 L(+)-Alanine，則此絲氨酸即爲 L(−)-Serine。



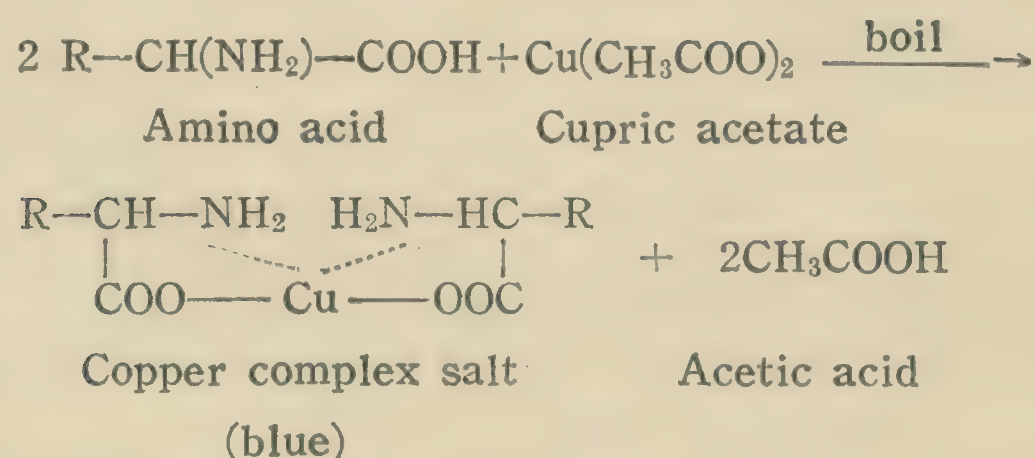
依此順序則能決定出物質的立體配置；由蛋白質水解所得的氨基酸是屬於 L系，由此可得到證明。

氨基酸的立體配置與生理作用有顯著的關係，L-麥氨酸 (L-Glutamic acid) 的鈉鹽有美味，然 D-麥氨酸 (D-Glutamic acid) 則爲無味。[1]

(2) 呈色反應 (Color reaction):

(a) 銅鹽生成反應 (Copper salt test)：[2]

將氨基酸之水溶液與醋酸銅 (Cupric acetate) 混合，煮沸之，則有藍紫色結晶性之銅鹽析出。

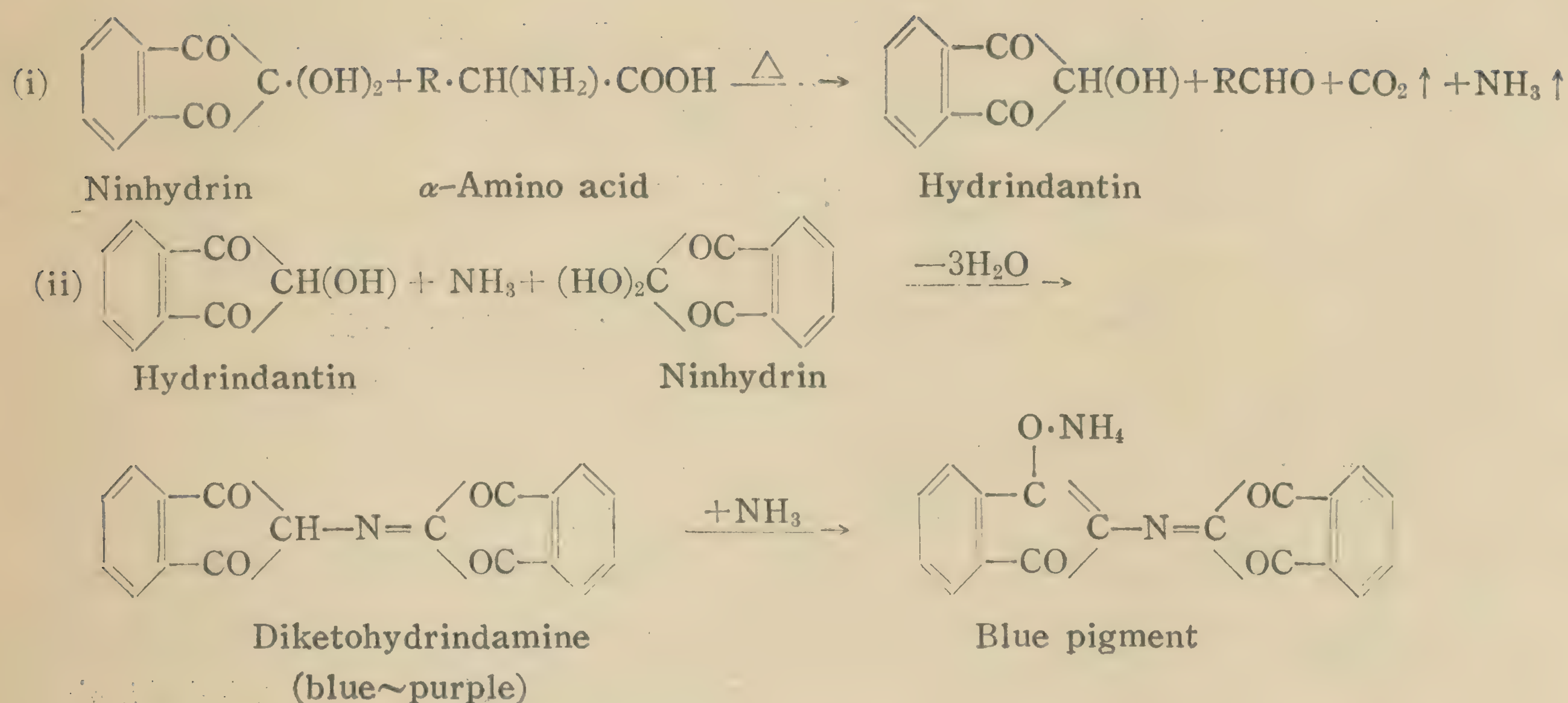


(b) 二氫茚三酮反應 (Ninhydrin test)：[3]

此反應極靈敏、簡便，能偵檢微量的 α-氨基酸。將少量的二氫茚三酮 (Ninhydrin; Triketohydrindenehydrate) 與氨基酸之水溶液混合，加熱，則呈藍紫色。此反應極富有趣味，因爲各種不同構造式的氨基酸，皆具同樣的呈色。

---

1) 〔刈米達夫：最新生藥化學 17～18, (1966)〕。
2) 〔Karrer: Organic Chemistry, 2nd English Edition; 277, (1946)〕
3) 〔Haper: Review of physiolosical chemistry, 9th Edition; **31**, 1963〕



(3) 蛋白質水解後所得的氨基酸：[1]

(A) 單氨單羧酸 (Monoamino-Monocarboxylic Acid)

No.	名稱	化學構造式	m.p.	$[\alpha]_D$
1	Glycine	$CH_2(NH_2)$—COOH	232～236°	無旋光性
2	Alanine	$CH_3\cdot CH(NH_2)$—COOH	93°	+2.7°
3	α-Aminobutyric acid	CH_3—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH	302°	+8°
4	Aminobutyric acid	$(CH_3)_2\cdot CH(NH_2)$—COOH	319～320°	
5	Valine	$(CH_3)_2CH$—$CH(NH_2)$—COOH	315°	+6.4°
6	Norvaline	CH_3—$(CH_2)_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$	305°	+23°
7	Leucine	$(CH_3)_2CH$—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH	293～295°	−10.4°
8	Norleucine	CH_3—$(CH_2)_3CH(NH_2)$—COOH	301	+4.5°
9	Isoleucine	C_2H_5—$CH(CH_3)$—$CH(NH_2)$—COOH	284°	+12.77°
10	Serine	HO—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH	233°	−6.83°
11	Threonine	CH_3—CH(OH)—$CH(NH_2)$—COOH	225～227°	−28.23°

(B) 含硫氨基酸 (Sulfur-containing Amino Acid)

No.	名稱	化學構造式	m.p.	$[\alpha]_D$
12	Cysteine	$HS\cdot CH_2CH(NH_2)\cdot COOH$		−9.7°
13	Cystine	S—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH | S—CH_2—$CH(NH_2)$—COOH	260°	−205.1°
14	Djenkolic acid	H_2C<$S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$ / $S\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot COOH$	250°	−25°

1) 〔刈米達夫：植物成分之化學，第三版；27 (1956)〕

15	Lanthionine	$S\langle {CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \atop CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH}$		
16	Methionine	$CH_3 \cdot S(CH_2)_2 \cdot CH(CH_2) \cdot COOH$	283°	−7.2°

(C) 芳香族氨基酸 (Aromatic Amino Acid)

17	Phenylalanine	C_6H_5—$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	318～320°	−35.1°
18	Tyrosine	HO—C_6H_4—$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	314～318°	−8.64°
19	Iodo-gorgoic acid	HO—$C_6H_2I_2$—$CH(NH_2) \cdot COOH$	213°	+2.9°
20	Thyroxine	HO—$C_6H_2I_2$—O—$C_6H_2I_2$—$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$	235～236°	−3.2°

(D) 含碳氮環氨基酸 (Carbon-Nitrogen ring Aminio Acid)

21	Proline	CH_2—CH_2 / CH_2 CH—COOH / NH (ring)	215～220°	−81.9°
22	Hydroxyproline	HO (ring) —COOH / NH	274°	−75.6°
23	Histidine	N (ring) —$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ / NH	287～288°	−39.65°
24	Tryptophan	(indole ring) —$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$ / NH	2.90°	−30°
25	Prolidine	HN—$(CH_2)_3 \cdot CH(NH_2)$—COOH / OC CO / NH (ring)		

(E) 二氨基酸 (Diamino Acid)

26	Arginine	H_2N—C(=NH)—NH—$(CH_2)_3$—$CH(NH_2)COOH$	207°	+21.25°
27	Ornithine	H_2N—$(CH_2)_3$—$CH(NH_2)$—COOH	140°	+11.5°
28	Lysine	H_2N—$(CH_2)_4$—$CH(NH_2)_4$—COOH	224°	+14.6°

(F) 二羧基氨基酸 (Dicarboxylic Amino Acid)

29	Aspartic acid	HOOC—CH_2—CH(NH_2)—COOH	270～271°	+6.08°
30	Glutamic acid	HOOC—(CH_2)$_2$—CH(NH_2)—COOH	224～25°	+11.5°
31	Hydroxyglutamic-acid	HOOC—CH_2·CH(OH)—CH(NH_2)—COOH		+0.8°

(G) 二羧基單醯胺氨基酸 (Dicarboxylic Amino-Monoamide)

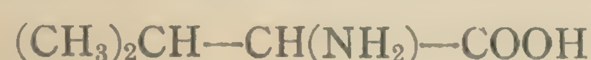
32	Asparagine	HOOC—CH(NH_2)—CH_2—$CONH_2$	227°	+31.91°
33	Glutamine	HOOC—CH(NH_2)—(CH_2)$_2$—$CONH_2$	184～185°	+6.45°

(4) 必需氨基酸 (Essential Amino Acid):

動物自身不能合成，或不能合成足量而又爲生長發育所不可缺少的氨基酸，稱爲必需氨基酸。

(a) **纈草氨酸 Valine** (α-Amino-isovaleric acid):

$C_5H_{11}NO_2$，在酪蛋白 (casein) 中含有 4.6～6.7%。


(CH_3)$_2$CH—CH(NH_2)—COOH

(b) **白氨酸 Leucine** (α-Amino-isocaproic acid):

$C_6H_{13}NO_2$，爲白色光輝的結晶，植物蛋白中含有7～15%，玉蜀黍蛋白 (zein)中含25%。


(CH_3)$_2$CH·CH_2·CH(NH_2)·COOH

(c) **異白氨酸 Isoleucine** (α-Amino-β-methyl-β-ethyl-propionic acid):

$C_6H_{13}NO_2$，分子量爲131.17，存於酪蛋白 (casein)，卵白蛋白 (ovalbumin)。


C_2H_5—CH(CH_3)—CH(CH_2)—COOH

(d) **羥丁氨酸 Threonine**; (α-Amino-β-hydroxy-butyric acid):

$C_4H_9NO_3$，因其立體配置與 D-Threose 者一致，而得名。此酸雖然於 1925 年首先由 Hoffman 氏分離，但其純品及其理化性質，迨至1935年始爲 Rose 氏等確定之。


CH_3·CH(OH)·CH(NH_2)—COOH

(e) **甲硫氨酸 Methionine** (r-Methyl-thiol-α-amino-butyric acid):

由植物酪蛋白水解而得，爲肝硬化 (cirrhosis of liver) 的預防藥及治療藥。醬油的特有香氣，乃因含有 Methionol, $CH_3-S-(CH_2)_3-OH$, b.p. 60～61° (5mm) 之故，大豆酪蛋白水解所生成的甲硫氨基經發酵分解而得 Methionol。[1)]

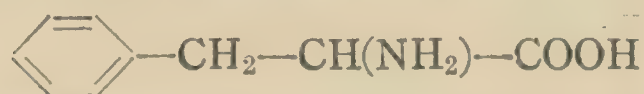

CH_3—S—(CH_2)$_2$—CH(NH_2)—COOH

Methionine

(f) **苯丙氨酸 Phenylalanine** (α-Amino-β-phenyl-propionic acid):

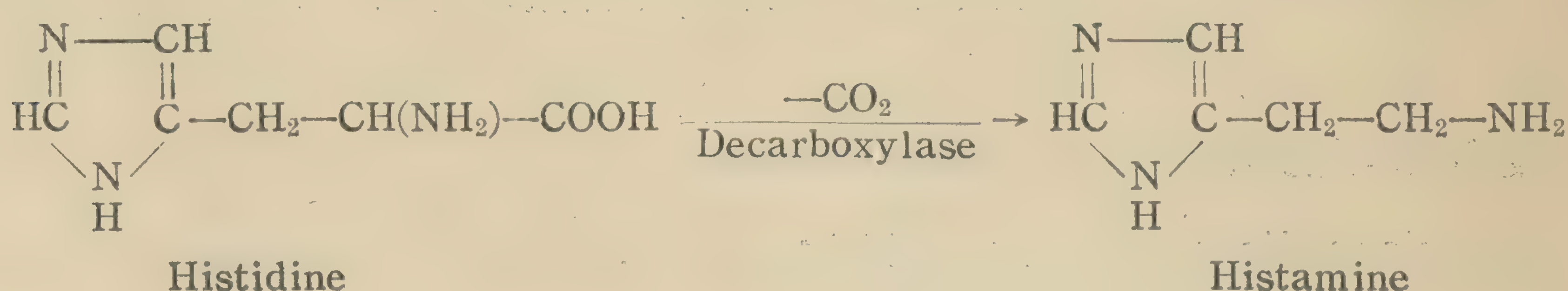
1) 〔赤堀四郎：化誌 **57**, 932 (1936)〕。

$C_9H_{11}NO_2$，動植物蛋白質中約含 3 ～ 5 %。



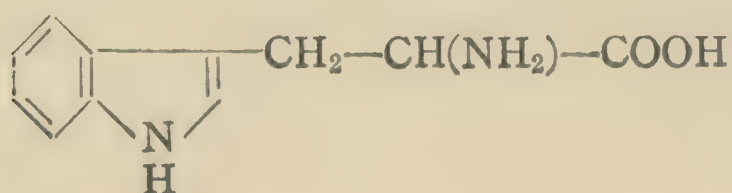
(g) **組織氨酸 Histidine** (β-Imidazolyl-α-amino-propionic acid)：

$C_6H_9N_3O_2$，主存於動物蛋白及魚肉。經酵素作用，脫二氧化碳而生成組織胺 (Histamine)。



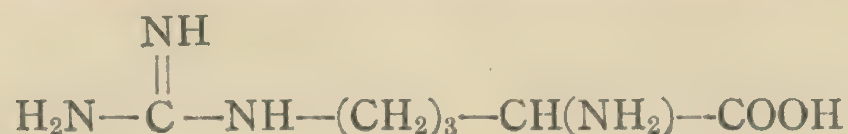
(h) **色氨酸 Tryptophan** (β-Indole-α-amino-propionic acid)：

$C_{11}H_{12}N_2O_2$，乃酪蛋白 (Casein) 經胰蛋白酶 (Trypsin) 作用而得的。玉蜀黍蛋白 (Zein) 中含量甚少，明膠中則不存在。Hopkins-Cole 氏反應，即係檢定本酸之試法，此反應又名乙醛酸試法 (Glyoxylic acid test)：即含色氨酸的物質加乙醛酸溶液 (Glyoxylic acid solution)，然後注入含有濃硫酸的試管，則此上層液與濃硫酸界面處有紫色環呈現。



(i) **精氨酸 Arginine** (δ-Guanidyl-α-amino-valeric acid)：

$C_6H_{14}O_2$，植物種子中含有之，鯡精蛋白 (Clupcine) 及鮭精蛋白 (Salmine) 中，60%爲本酸。其鹼性甚强，可生成安定的碳酸鹽。



(j) **離氨酸 Lysine** (α-ϵ-Diamino-caproic acid)：

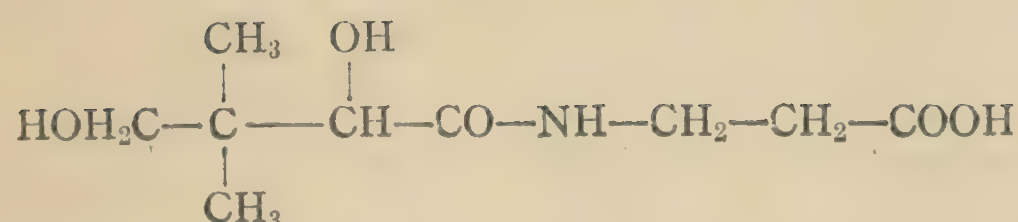
$C_6H_{14}N_2O_2$，主存於植物幼芽中，此氨酸乃惟一不能由其相當之酮酸在體內合成者。[1]



2. 氨基酸衍化物
Derivatives of Amino Acids

(1) **泛酸 Pantothenic acid**：(α,γ-Dihydroxy-β,β-dimethylbutyril-β'-alanine)

1) 〔刈米達夫：最新生藥化學 18～19, (1966)〕

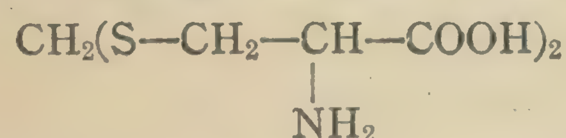


爲油狀物；$[\alpha]_D^{23}$-49.8°；屬於 β-Alanine ($NH_2-CH_2-CH_2-COOH$) 的衍化物；

Pantothenic acid 是一種濾過性因子，有抗皮膚炎的作用；動植物的組織內分佈極爲廣泛，往往結成鈣鹽的結晶析出，Pantothenic acid 的 Calcium salt，爲綜合維他命製劑的組成成分之一。

(2) Djenkolic acid:

(Methylene-dicystein) m.p. 250°C；

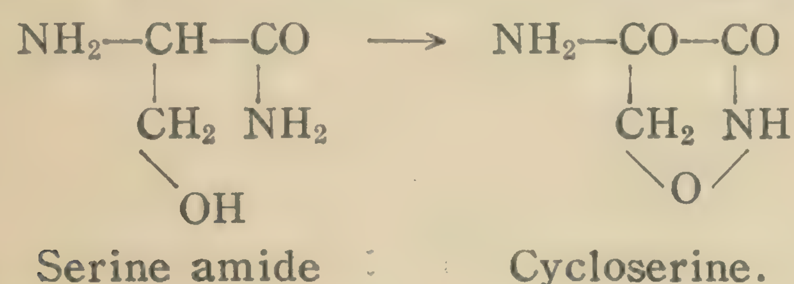


Djenkolic acid 是爪哇產的 Djenkol bean (*Pithecolobium lobotum*) 抽取液加水分解後的產物；服食之後，往往因破壞血球而產生血尿。[1]

(3) 環絲氨酸 Cycloserine:

(4-Amino-3-isoxalidone) m.p. 156°C；與鏈黴菌 (*Streptomyces orchidaceus*) 所產生的抗生素 (Antibiotics) 鏈黴素 Streptomycim 併用，是良好的結核病治療藥。

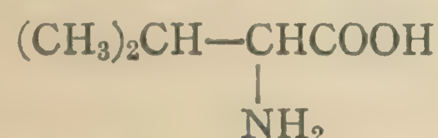
Cycloserine 是 Serine amide 分子內的無水物，[2]



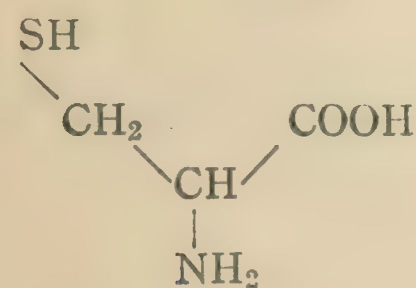
Serine amide Cycloserine.

(4) 青黴素 Penicillin [3]

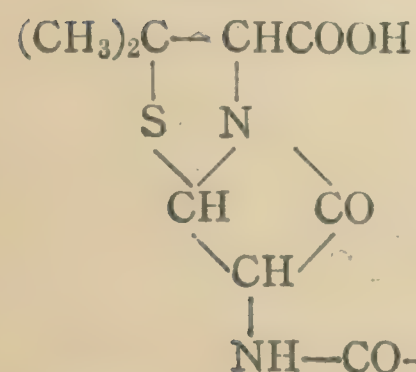
是青黴菌屬的 *Penicillium notatum*, *Penicillium chrysogenum* 等所產生的抗生素；合成上可由 Cysteine 及 Valine 結合而成。



Valine



Cysteine



Penicillin F; R= $-CH_2CHCHCH_2CH_3$

Penicillin G; R= $-CH_2-C_6H_5$

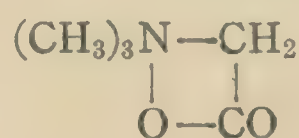
Penicillin X; R= $-CH_2-C_6H_4-OH$

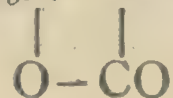
Penicillin R; R= $-CH_2(CH_2)_5CH_3$

1) [Van Veen: C.I. 1522 (1934)]。
2) [Stammer: JACS 79, 3236 (1957)]。
3) [Fleming (1929)]。

(5) 甜菜鹼 Betaine:

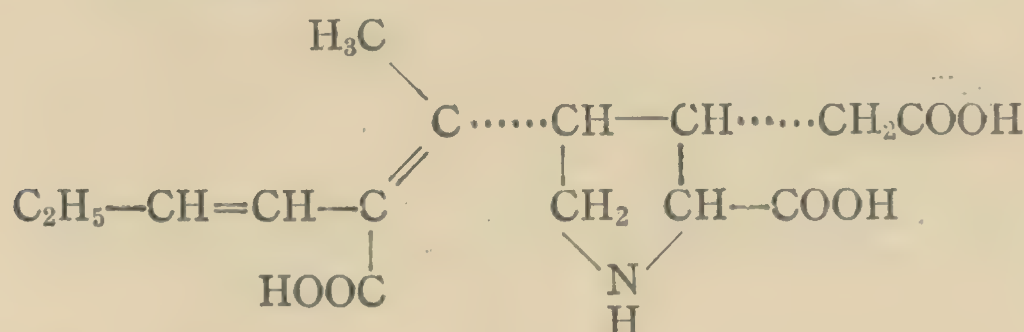
(Glycine trimethylammonium hydroxide anhydride)



藜科 (*Chenopodiaceae*) 的甜菜 *Beta vulgaris* var. *Rapa*, 及甘蔗、枸杞、綿實、麥芽等皆含有 Betaine。又廣義之 Betaine，應該爲 Amino acid 內之 $-NH_2$ 基全部被 methylation 後，分子內無水的化物。其一般式爲：，其中之R爲 Amino acid 除去 $-NH_2$ 後之殘基。

(6) Domoic acid:

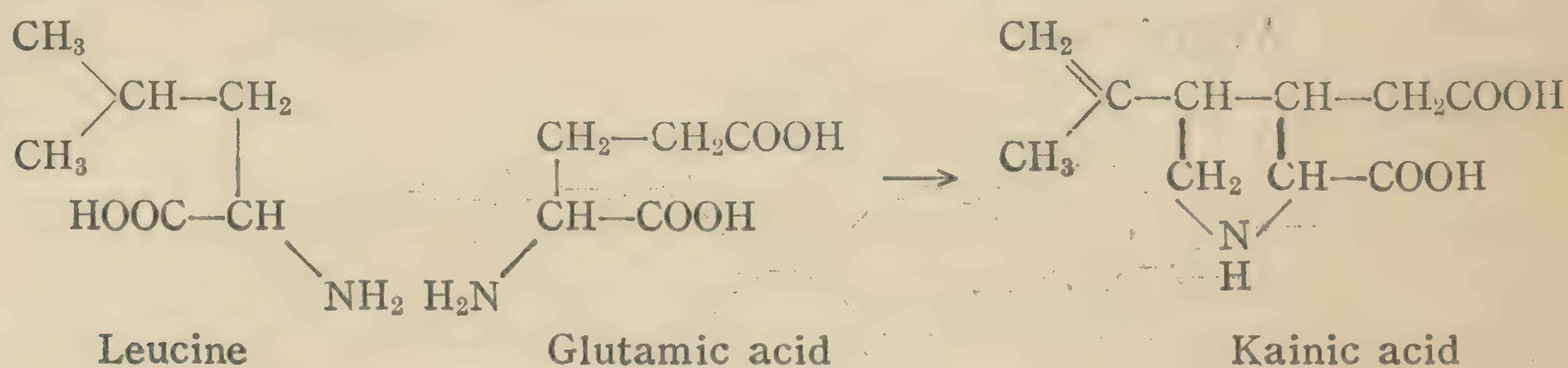
m.p. 217°C，爲紅藻類 *Chondria armata* 的驅蟲成分。[1]



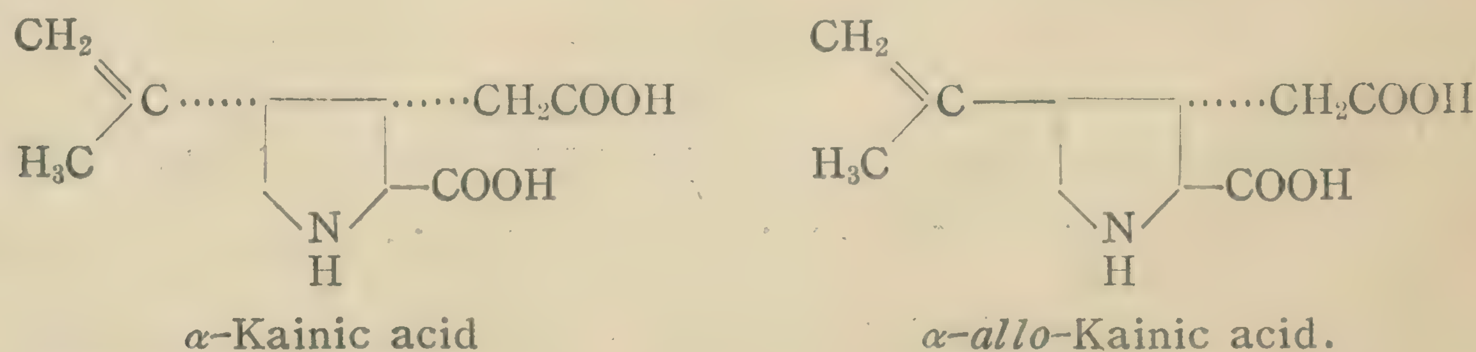
(7) 海人草酸 Kainic acid:

(2-Carboxy-3-carboxymethyl-4-isopropenyl-pyrrolidine) $C_{10}H_{15}O_4N \cdot H_2O$；針狀結晶；m.p. 254°C；是紅藻類的海人草 *Digenea simplex* 的驅蛔蟲成分。[2]

Kainic acid 可由 Leucine 及 Glutamic acid 脫水、脫 Ammonia 後，縮合出來：



Kainic acid 之主成分爲 α-Kainic acid, m.p. 251°C. 另一種 α-*allo*-Kainic acid 的 m. p. 爲 238°C.



(8) 蒜苷 Alliin:

(Allyl-cysteine sulfoxide) 爲大蒜 *Allium sativum* 的鱗莖所含的無臭無刺激性的針晶；

1) 〔竹本、醒醐：Pharm Bull. **6**, 578 (1958)〕。

2) 〔村上、竹本、鄭、醒醐：藥誌 **75**, 869 (1955); 村上、竹本、清水：藥誌 **74**, 266 (1954); 立岡、上卿：藥誌 **77**, 618 (1957); 宮崎等：藥誌 **75**, 477 (1955); 村上、竹本、清水：藥誌 **73**, 1026 (1953)〕。

m.p. 165°C；$[\alpha]_D^{21}$ +62.8°（水溶液）。

Alliin 可被 allinase 作用而產生油狀有刺激性强烈臭味的 Allicin。[1]

$$2CH_2{=}CHCH_2\underset{\downarrow \atop O}{S}CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{\text{Allinase}}$$

Alliin.

$$\begin{matrix} CH_2{=}CHCH_2SO \\ | \\ CH_2{=}CHCH_2S \end{matrix} + 2CH_3CO{\cdot}COOH + 2NH_3$$

Allicin　　Pyruvic acid.

由上式，知道 Alliin 中之S與O之間形成 Semipolar bond，而－*CH(CNH₂)－則爲旋光性之中心。

〔合成〕

(a) Stoll method：[2]

$$CH_2{=}CHCH_2Br + HS{-}CH_2{-}CH(NH_2)COOH \xrightarrow{\text{NaOH soln.}}$$

Allylbromide　　L-Cysteine

$$CH_2{=}CHCH_2S{-}CH_2CH(NH_2)COOH \xrightarrow{H_2O_2} \text{Alliin.}$$

Desoxo-alliin.

(b) 藤原、松川法：[3]

Vitamin B_1 + Allicin ($S{-}CH_2CH{=}CH_2$ / $OS{-}CH_2CH{=}CH_2$) → Allithiamine

(Vitamin B_1: CH_3-pyrimidine(NH_2)$-CH_2-N$ thiazolium ring $CH{-}S$, $C{=}C{-}CH_2CH_2OH$, CH_2)

(Allithiamine: CH_3-pyrimidine(NH_2)$-CH_2-N(CHO)-C(H_3C){=}C(CH_2CH_2OH)-S{-}S{-}CH_2CH{=}CH_2$)

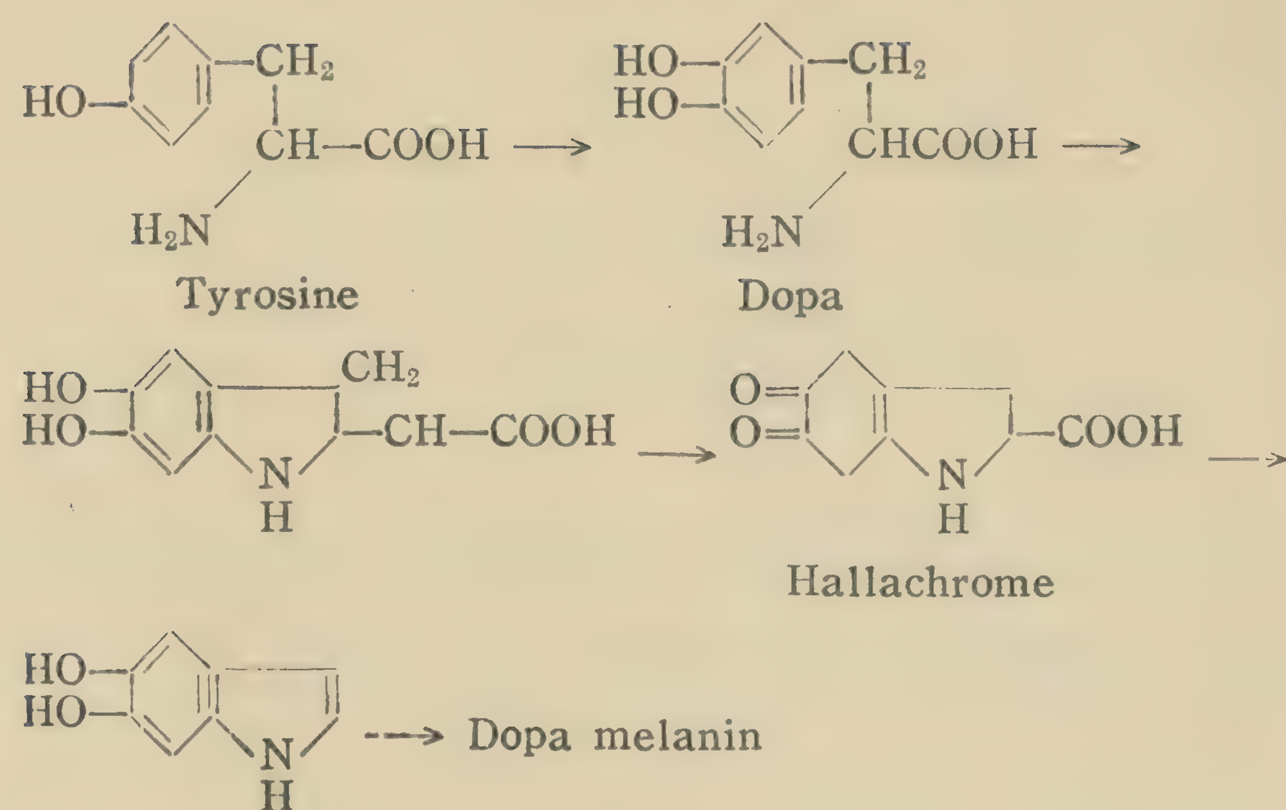
※ $-CH_2CH{=}CH_2$ 爲 Propyl group, $CH_2CH_2CH_3$ 所取代，則變成臭味較弱，市面商品名爲 Allinamine 的藥品。

(9) Dopa:

(3, 4′-Dihydroxy-phenyl-L-alanine; *m*-Hydroxy-tyrosine)；m.p. 208°C；金雀花 *Cytisus scoporius*，紫雲英 *Astragalus sinicus*，蠶豆 *Vicia faba*，及 *Mucuna pruriens* 等之莢果皆含有 Dopa。Dopa melanin 爲黑色素，是豆類久置呈黑色的主要原因，且富毒性。[4]

---

1) 〔Cavallito et al: JACS **66**, 1952 (1944)〕。
2) 〔A.Stoll; E Seebeck; Helv, **31**, 189 (1948); **32**, 197 (1949); **34**, 481 (1951)〕。
3) 〔藤原：PTA **28**, 156 (1952), 松川，萬木他：藥誌，**72**, 1602, 1616 (1953〔〕。
4) 〔塚本："Melanin 之生化學" 名市大藥學部紀要 **6**, 1 (1958)〕。
〔Cholas, Piatteli; Fattorusso: Tetra hedron: **20**, 1163 (1964)〕。


HO—
—CH2
CH—COOH
H2N
Tyrosine
HO—
HO—
—CH2
CHCOOH
H2N
Dopa
HO—
HO—
CH2
—CH—COOH
N
H
O=
O=
—COOH
N
H
Hallachrome
HO—
HO—
N
H
Dopa melanin

第九章　碳水化合物[1)]
Carbohydrates

Glucose $C_6H_{12}O_6$；Starch $(C_6H_{10}O_5)_x$ 等等，其分子式類似，而恰與碳及水兩者的化合物的分子式 $C_m(H_2O)_n$ 相吻合者，這類組成化合物統統稱爲：碳水化合物。

〔分類〕：

(1) 單醣類 Monosaccharides：不能產生水解物的碳水化合物。

(2) 寡醣類 Oligosaccharides：經水解後，能產生幾分子的單醣者。

(1) 雙醣類 Disaccharides：經水解後，一分子的雙醣可生成兩分子的單醣。

(a) 還原性雙醣 Reducing disaccharides：能還原非林試液(Fehling's solution)者。

(b) 非還原性雙醣 Non-reducing disaccharides：不能還原非林試液者。

(2) 三醣類 Trisaccharides：經水解後，一分子的三醣可生成三分子的單醣。

(3) 四醣類 Tetrasaccharides；五醣類 Pentasaccharides；及六醣類 Hexasaccharides 等。

(3) 多醣類 Polysaccharides：經水解後，能生成多分子的單醣者。

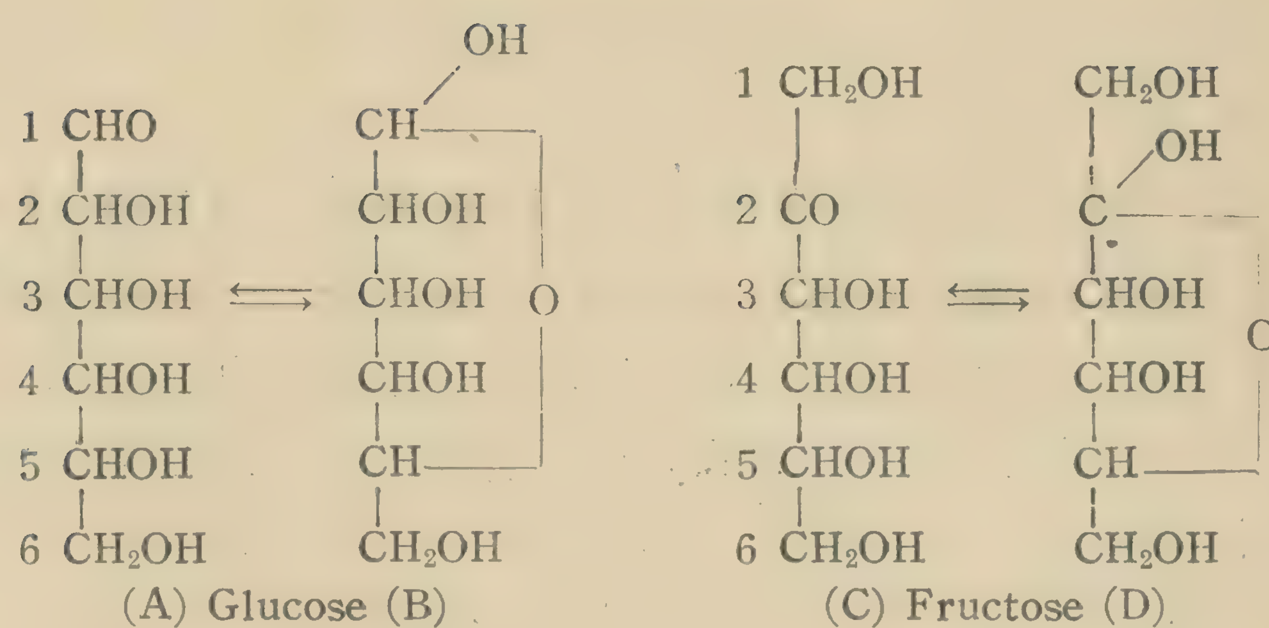
(1) 同質多醣類 Homopolysaccharides：經水解後，所生成的醣爲同一種醣者。

(2) 異質多醣類 Hetropolysacchrides：經水解後，所生成的醣爲多種相異的醣者。

1. 單　醣　類
Monosaccharides

$(CH_2O)_n$ 是單醣的一般化學式；有 Polyhydroxy aldehydes (Aldose) 及 Polyhydroxy ketones (Ketose) 兩種。天然界中所存在的，通常是碳數由 5～7 的單醣，隨其碳數之次序而分別命名爲五碳醣 Pentose，六碳醣 Hexose，七碳醣 Heptose；假若此單醣是一種 Aldose，則稱爲 Aldo—××，如 Aldo-hexose；如一種 Ketose，則稱爲 Keto—××，如 Keto-hexose。單醣類大都爲甘味而易溶於水，富旋光性的物質；其亦可溶於 Ethyl alcohol 及 Methyl alcohol，但不溶於 Ether 及 Benzene。

1) 〔武井三吉：碳水化物化學 (1939)；三宅捷：碳水化物概論 (1949)；W. Pigman: The Carbohydrate chemistry (1957): E.G.V. Percival: Structural carbohydrate chemistry (1953); W. Pigman, M. Wolfram: Advances in Corbohydrate chemistry I~X (1955); F. Micheel: Chemie der Zucker und Polysaccharide (1956); E. F. Armstrong, K. F. Armstrong: The Carbohydrates (1934)〕。



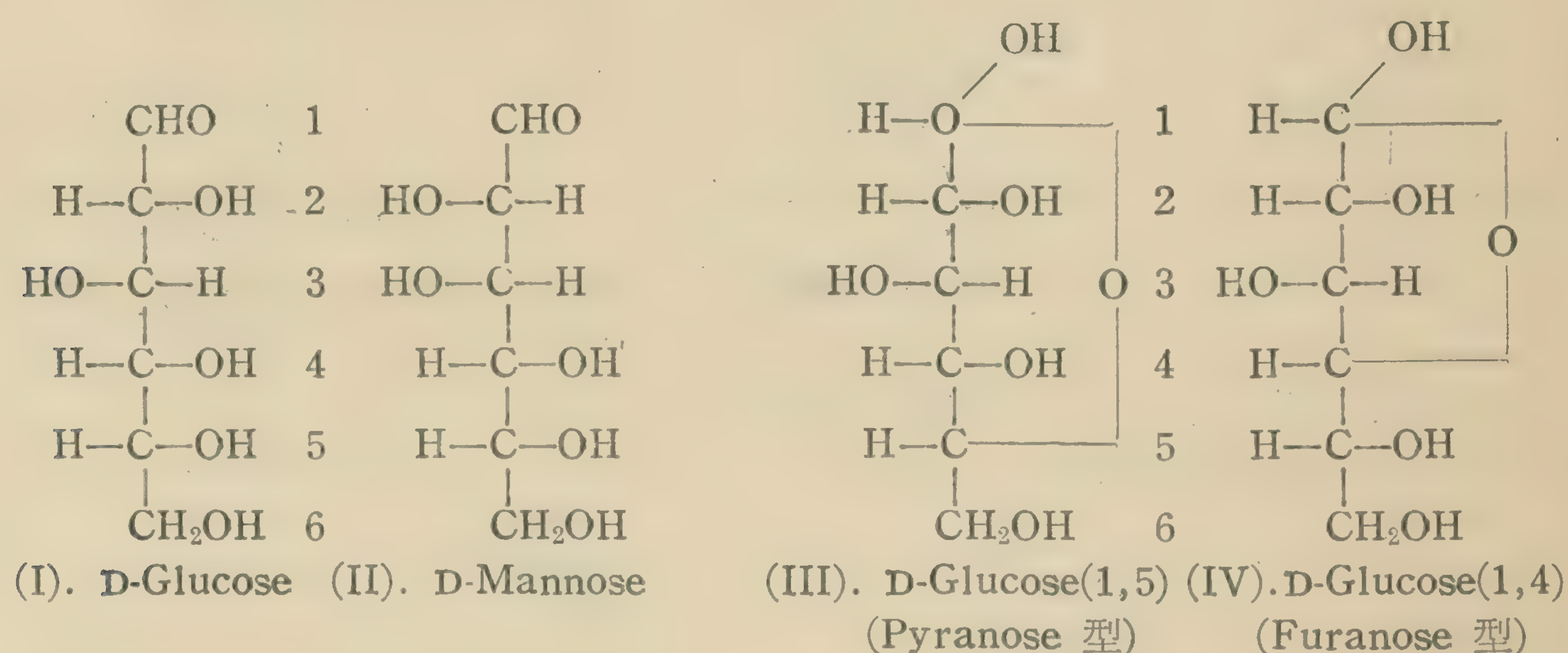
(A) Glucose (B)　　(C) Fructose (D)

(A) Aldehyde Formula [1]

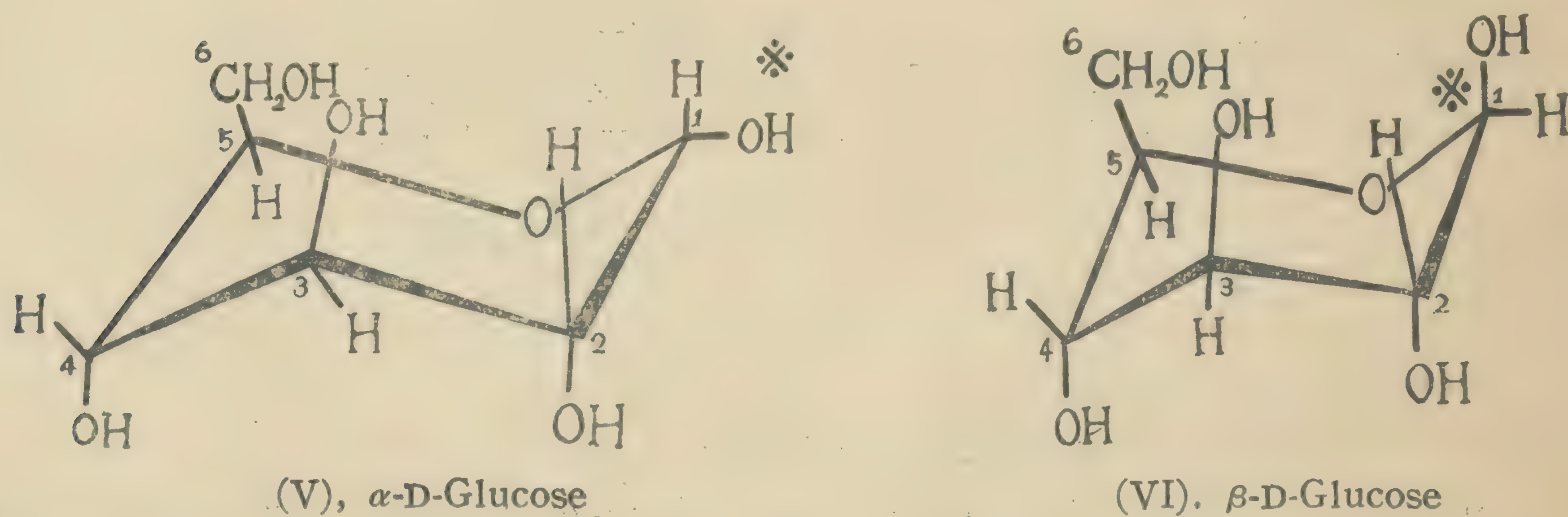
(B) δ-Oxid Formula [2]

B 式之 C^1 及 D 式之 C^2 爲 Lactol hydroxyl (−OH)，其他之 −OH 皆爲 Alcohol-hydroxyl。

〔異體構造式〕



(I). D-Glucose (II). D-Mannose　(III). D-Glucose(1,5) (Pyranose 型)　(IV). D-Glucose(1,4) (Furanose 型)



(V), α-D-Glucose　(VI). β-D-Glucose

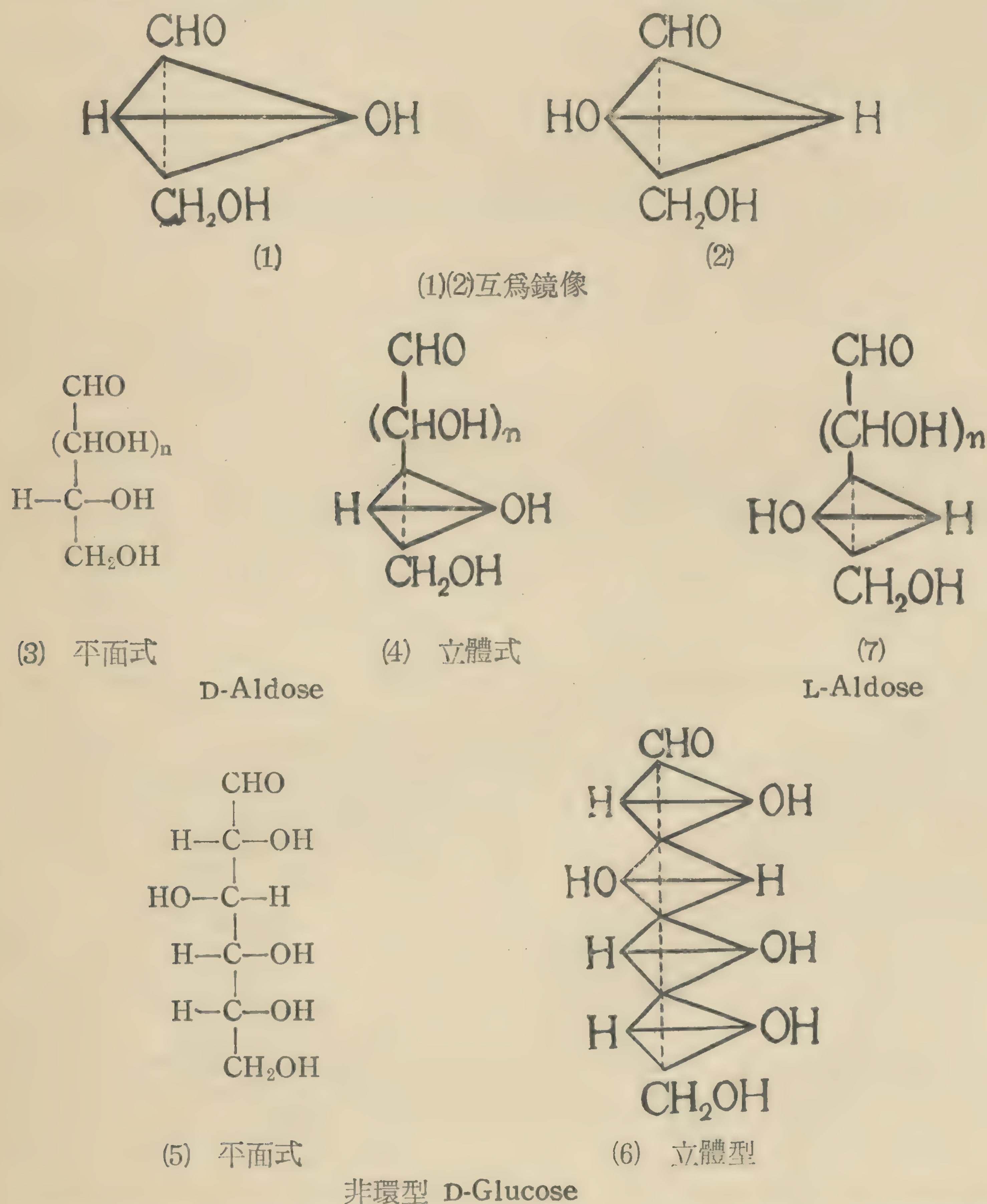
Epimer：如 D-Glucose (Ⅰ) 及 D-Mannose (Ⅱ) 爲在 C^2 上的H及 −OH 配置的方向互異所形成的異性體 (isomer)，類似這種的 isomer 叫 Epimer。如 α-D-Glucose 及 β-D-Glucose，其 C^1 上的 −OH，卽 Hemiacetal 或 Lactol-hydroxyl group (Ⅴ及Ⅵ之※) 的配置方向不一而形成，此位的 Hydroxyl group 比其他位置的 Alcohol hydroxyl group 較富還原性。

1) 〔Adolf Von Baeye (1870)〕
2) 〔Haworth (1926)〕

Anomer：亦卽 Hemiacetal －OH 的配置方向不同所成的 isomers 互爲 Anomer。

〔立體構造 Steric configuration〕：

Glucose 的立體異構之數目，(A)式有十六個 ($2^4=16$)，(B) 式有卅二個 ($2^5=32$)；實際上，Aldohexose 之立體異構只有十六個，每一個 isomer 又分成 α-, β-form 兩個可變異構，故立體異構的總數有卅二個 ($16\times2=32$)。Glyceric Aldehyde 是最簡單的 Aldose，如(1)爲右旋性的 Glyceraldehyde，(2) 爲左旋性的 Glyceraldehyde，故分別在 Glyceraldehyde 的前面加上 D－，及 L－ 兩接頭語。[1)]



在此，Sugar 中非對稱碳原子數目最大的一個 (Glucose 中爲 C^5) 的立體配置與 D-Glyceraldehyde (1)相同的 Carbohydrate (3,4,5,6) 是屬於 D－ 構造系列，故於名前亦冠上 D－ 的字樣；其反對位置配置的 Carbohydrate (7)，則亦與 L-Glyceraldehyde (2)相似，於名前冠上 L－ 的字樣，是屬於 L－ 構造系列的。

D－，L-form 的立體構造所表示的，與其旋光性並不一定一致。

〔檢測反應〕

A. 一般檢測法：

1) 〔Kuhn, Wood, Bijvoet, 藤野等譯：綜說（光學異性體之絕對配置）化學之領域 **9**, 72 (1955)〕。

a. **Fehling's 試液或 Benedict 試液的還原反應：**

以含糖水溶液滴加試液後加熱，還原糖則生成紅色之 Cu_2O 沉澱。

〔Benedict 試液：取 Sodium citrate 17.3gm，以 80c.c. 之熱水溶解，再分別混合 17.3gm 結晶硫酸銅之 10c.c. 水溶液及 10gm Na_2CO_3 之 5c.c. 水溶液，而後稀釋至 100c.c. 全量〕。

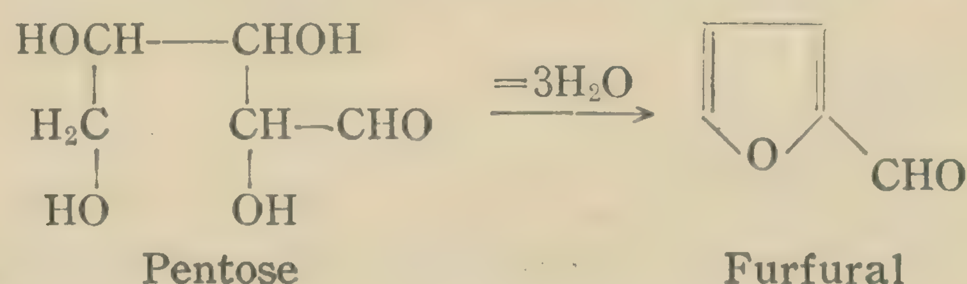
檢體 0.2g 以 5c.c. 水溶之，滴加 1c.c. 之 Benedict 試液煮沸，倘為還原糖，則有 Cu_2O 之紅色沉澱。

b. **Molish-Udransky 反應** (α-Naphthol 反應)：

檢體滴加二滴的20% α-Naphthol 之 Alcohol 試液，而後加濃硫酸，加溫後有紫色反應，久置則有紫青色之沉澱析出。

c. **Schiff 反應** (Aniline acetate 反應)：

少量的檢體於試管內加入30%的硫酸煮沸，則有 Furfural 的衍生物生成，於水浴上，插入含有 Aniline-acetate 的濾紙，則產生紅色的呈色反應。



d. **銀鏡反應** (Tollen's 試液)：

檢體加入 Tollen's 試液 (5% $AgNO_3$ 2c.c.，10% NaOH 1滴，及 2% NH_4OH 的混合液)，在水浴上微溫，還原性之檢體，則有銀鏡生成。

e. **Osazone 反應：**

是糖與 Phenylhydrazine 充分作用而生成難溶性的 Phenylosazone 的反應。

B. **Pentose 的呈色反應：**

a. **Phloroglucinol Reaction** (Wheeler-Tollens Reaction)：

檢體 3c.c. 加入 5% Phloroglucinol alcohol solution 3～4滴，再加入 3c.c. 的濃鹽酸於水浴上緩熱，有 Pentose 及 Pentosan 存在時，則有紅色到紫紅色的呈色反應。

b. **Orcin Reaction** (Bial Reaction)：

檢體 4c.c. 加入 Bial 試液 (Orcinol 6gm 的 95% EtOH solution 200c.c.，加 10% $FeCl_3$ solution 40滴) 十五滴，再加入 4～5c.c. 的濃鹽酸，緩緩加熱，可得綠到青綠色的陽性反應。

c. **Schiff Reaction** (Aniline Reaction)：

（見一般檢測之c）。

C. **Methylpentose 的呈色反應：**

※ **Acetone 反應** (Rosenthaler method)：

檢體加入 10c.c. 的濃鹽酸， 1～2c.c. 的 Pure acetone 於水浴上加熱，則有紅到紫色的反應，持續十分鐘以上，則徐徐退色。

D. **Hexose 的呈色反應：**

a. **糞臭素反應** (Skatole Reaction)：

檢體 1c.c. 加入 10c.c. 的濃鹽酸，0.5%的 Skatole 酒精溶液 0.5c.c.，於水溶上加熱 3 分鐘，有紫色的呈色反應。

b. **靛基質反應** (Indole Reaction)：

檢體加 20% HCl，1% Indole Ethanol Solution 0.5ml. 於水浴上加熱10分鐘，有黃褐色的呈色反應，放冷則變成混濁，以 Amylalcohol 抽出，則又有紅褐色反應。

E. **Ketose 的呈色反應：**

※ **Seliwanoff Reaction：**

檢體 1 滴加入少量的 Resorcinol，3～4c.c. 的12%的鹽酸，於水浴上加熱，有深紅色的反應。果糖、蔗糖及 Inulin 等皆呈陽性。

F. **Desoxy Sugar 的呈色反應：**

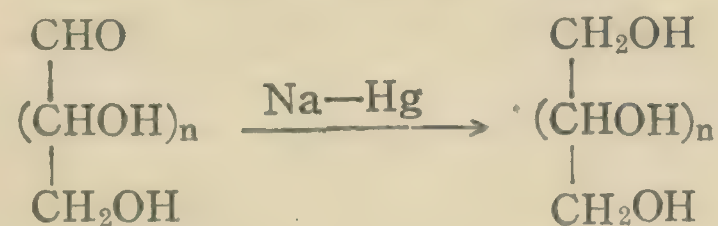
※ **Keller Kiliani Reaction：**

檢體約 5mg，以冰醋酸 100c.c. 溶之，而後加入 5 % $FeCl_3$ solution 二滴；取上面混合液 5c.c. 與 5c.c. 的濃硫酸於試管內靜置，則分成兩層，於界面呈褐色，冰醋酸層呈美麗的青綠色。這卽是 C^2,C^6 上沒有 －OH 的 2,6-Deoxy-Sugar 的呈色反應。

〔化學的性質〕：

A. Sugar alcohols：

還原醣上的 Aldehyde group (－CHO) 或 Keto group (C＝O)，爲 Natrium Amalgam (Na－Hg) 所還原而形成對應的多價醇，此種醣，總稱爲 Sugar Alcohol。

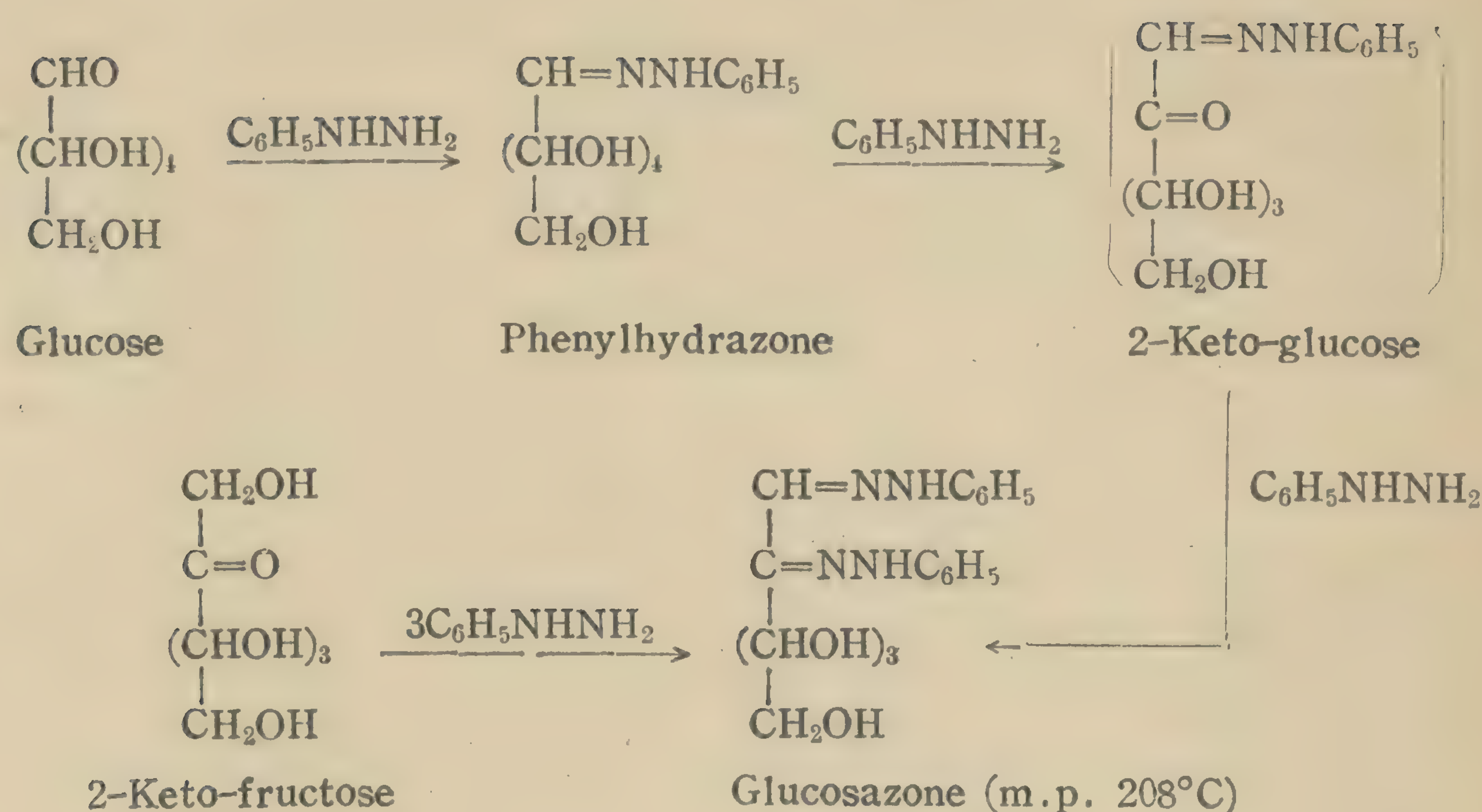


B. Uronic acids：

Aldose 於體內通過時，其上的 Aldehyde group 的另一側末端的 $-CH_2OH$ 基，被氧化變成 －COOH 基，由尿排泄中，排出體外，此種醣總稱爲 Uronic acid。例如：Glucose ⟶ Glucuronic acid。

C. Osazone 的生成：

Glucose 的水溶液， 加入 Phenyl-hydrazine $C_6H_5NHNH_2$ 後加熱 ，則生成難溶於水的 Phenyl-hydrazone (Glucose 之 phenyl-hydrazone)，其他易溶於水的部份，與過剩的，三倍分子的 Phenyl-hydrazine 作用，又變成黃色結晶性的難溶於水的 Osazone。



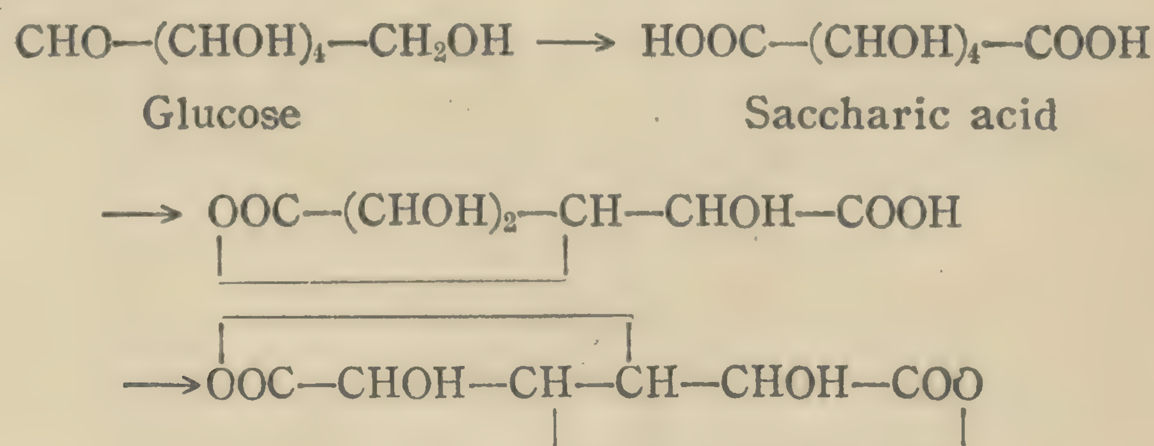
D. Aldonic acid：

Aldose 被 Br_2 或 Cl_2 緩和氧化，使 $-CHO$ 變成 $-COOH$，此種醣總稱爲 Aldonic acid。Aldonic acid 易生成 γ-Lactone。

例如：Glucose→Gluconic acid, Mannose→Mannonic acid.

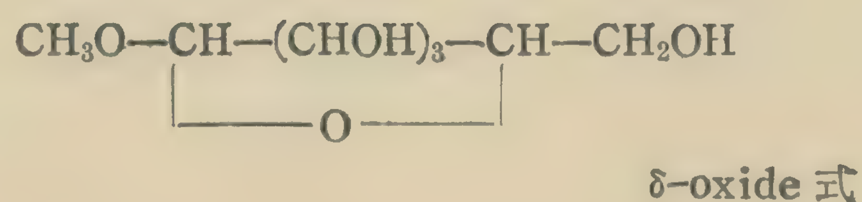
E. Sugar dibasic acid：

醣爲濃硝酸所氧化、分子兩端的 $-CHO$ 及 $-CH_2OH$ 皆被氧化而成 $-COOH$，此種醣，總稱爲 Sugar dibasic acid（醣二鹽基酸）。例如如：Glucose→Saccharic acid, Galactose→Mucic acid。這種酸往往變成 Lactone 或 Dilactone。



F. Methyl glucoside

以含 1% HCl 酸化後之 Methyl alcohol 溶解醣類，於室溫下放置後，可生成 Methyl glucosides。

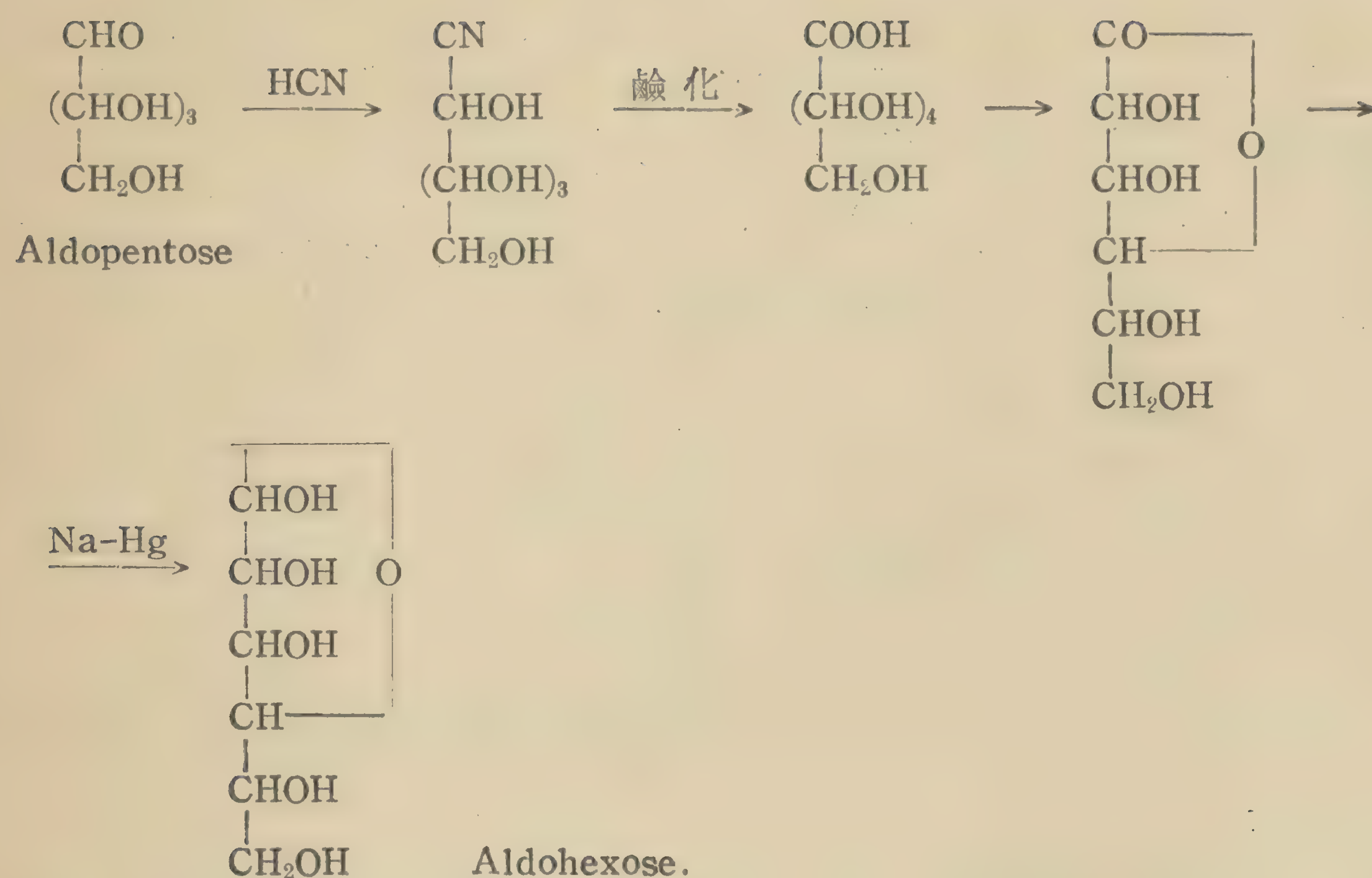


δ-oxide 式

〔合成〕：

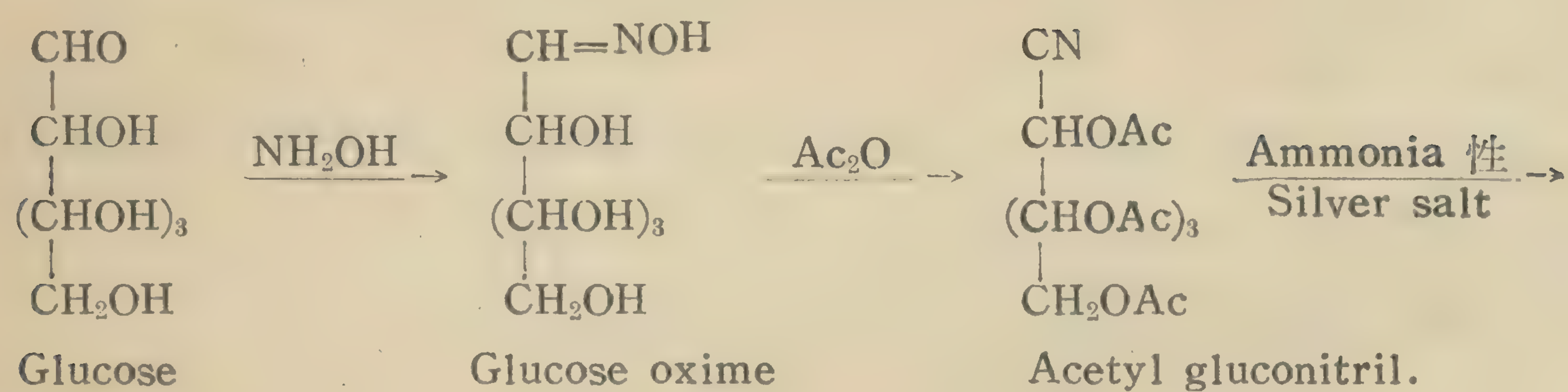
A. 增碳反應 (Lengthening of carbon chain)：

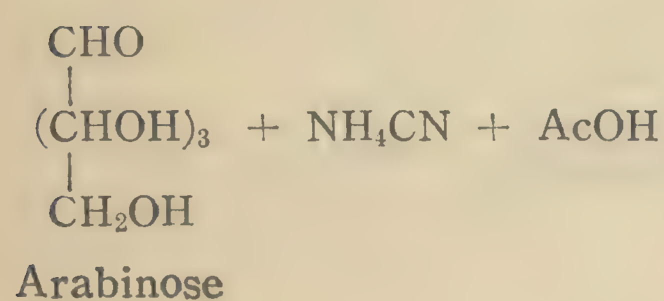
Kiliani method：



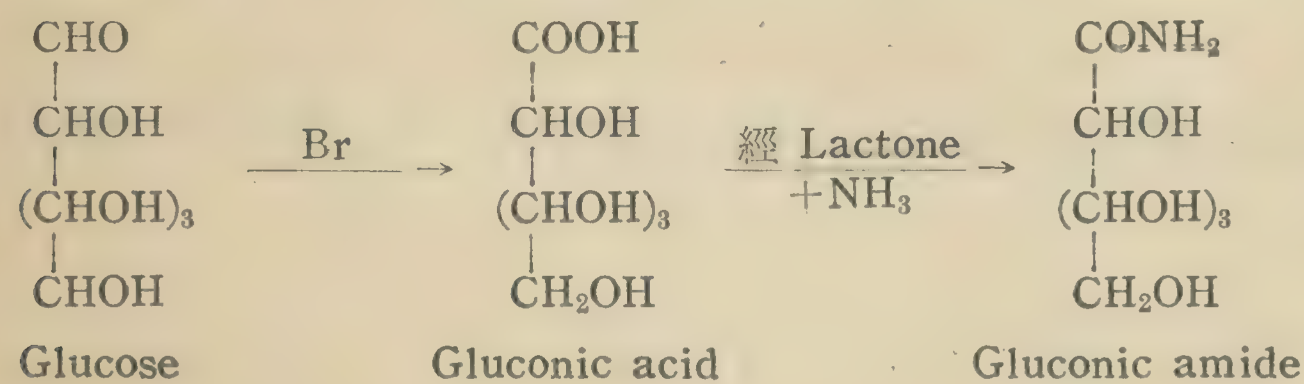
B. 減碳反應 (Shortening of carbon chain):

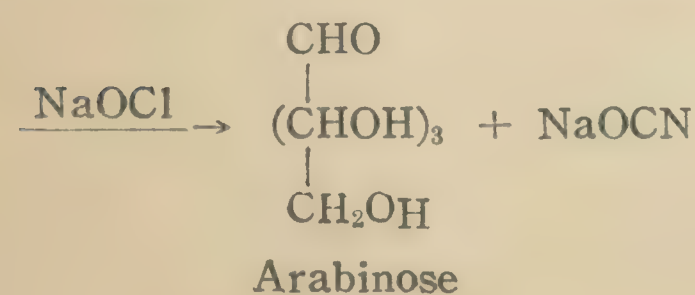
(a) **Wohl method** [1]





(b) **Weemann method** [2]





1) [Ber. **32**, 3666, (1899)]。
2) [Rec., **37**, 16 (1917)]:

I. 醛醣 (Aldose) (※表自然界未發現者)

D型：	L型：
CHO H—C—OH CH_2OH D-Glycerose	CHO HO—C—H CH_2OH L-Glycerose

D-Ribose	D-Xylose	D-Arabinose	L-Ribose※	L-Xylose※	L-Arabinose
CHO —OH —OH —OH CH_2OH	CHO —OH HO— —OH CH_2OH	CHO HO— —OH —OH CH_2OH	CHO HO— HO— HO— CH_2OH	CHO HO— —OH HO— CH_2OH	CHO —OH HO— HO— CH_2OH

D-Glucose	D-Mannose	D-Galactose	L-Glucose※	L-Mannose※	L-Galactose
CHO —OH HO— —OH —OH CH_2OH	CHO HO— HO— —OH —OH CH_2OH	CHO —OH HO— HO— —OH CH_2OH	CHO HO— —OH HO— HO— CH_2OH	CHO —OH —OH HO— HO— CH_2OH	CHO HO— —OH —OH HO— CH_2OH

a. L-阿拉伯糖 (L-Arabinose)：

m.p. 160°C，$[\alpha]_D +202° \rightarrow 105°$，Acacia gum (*Acacia senegal*)，Cherry gum 等的多醣體都含有 L-Arabinose，天然單醣類中，很少有 L-type 者；如 D-Arabinose 結合於 Aloe glycoside 之 Barbaloin。

b. D-木膠糖 (D-Xylose)：

m.p. 145°C，$[\alpha]_D +92.0° \rightarrow +190°$，為植物木質部 Xylan 的單醣成分。

c. D-核糖 (D-Ribose)：

m.p. 95°C，$[\alpha]_D -23.7°$，往往於核酸，Lactoflavine 等結合存在。

d. D-洋芫荽糖 (D-Apiose)：

$(CH_2OH)_2C(OH)-CHOH-CHO$, m.p. 156°C，往往形成 Osazone，與 *Apium sativum* 之 Glycoside：Apiin 結合存在。

e. D-葡萄糖 D-Glucose (Dextrose, Grape sugar)：

m.p. 83°C ($+H_2O$)，146°C (Anhydrate)；$[\alpha]_D^{20} +116° \rightarrow +52.5°$，廣佈於植物界及動物界中，為天然物質之一；工業上，可利用 5% H_2SO_4，在弱加壓下加熱加水分解澱粉而成。

f. D-甘露糖 (D-Mannose)：

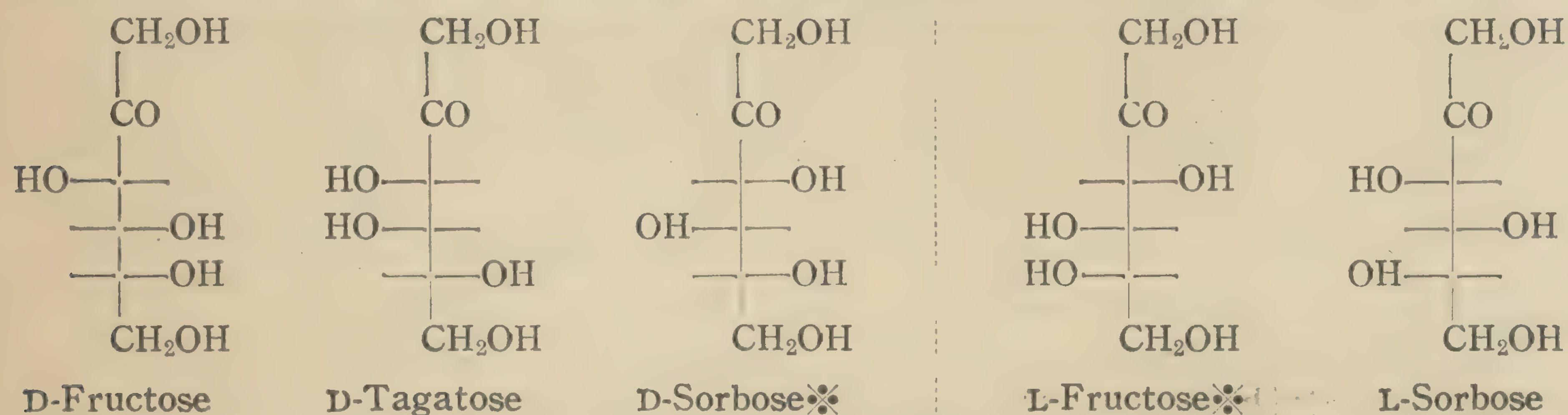
m.p. 133°C，$[\alpha]_D^{20} -16.3° \rightarrow +14.5°$，於 Manna (*Fraxinus ornus* 之樹幹上自然乾

固之樹汁)所含之 D-Mannitol 氧化的初產物；又往往含於多醣體 Mannan 種子的胚胎中；非洲象牙海岸的椰子 *Phytelephus macrocarpa* 之胚乳被 dil. H_2SO_4 所水解，亦可生成 D-Mannose。

g. D-牛乳糖 (D-Galactose)：

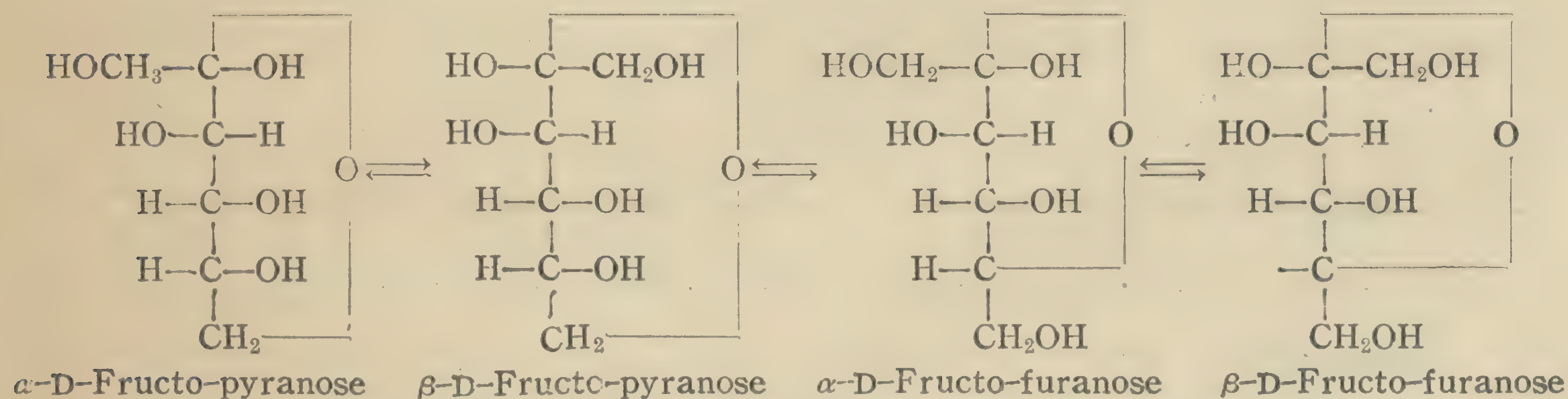
m.p. 118°C (+H_2O)，168°C (Anhydrate)，$[\alpha]_D^{20}$+140°→+81°，乳糖加水分解，可生成 D-Galactose；利用 HNO_3 氧化水不溶性的粘液酸 Mucic acid HOOC −(CHOH)$_4$−COOH，亦可生成 D-Galactose。

II. 酮醣 (Ketose) (※表自然界未發現者)



a. D-果糖 D-Fructose (Laevulose, Fruit Sugar)：

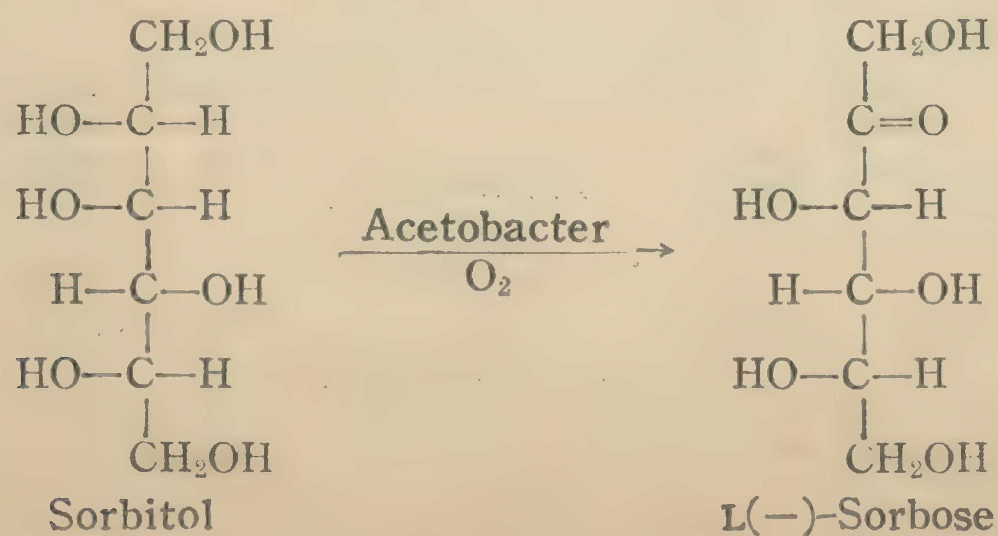
m.p. 102～104°C，$[\alpha]_D^{20}$−135.5°→92.3°；廣佈於植物果實中，亦往往與多醣類，配醣體結合存在。由 Inulin 與稀硫酸的加水分解，亦可得到。

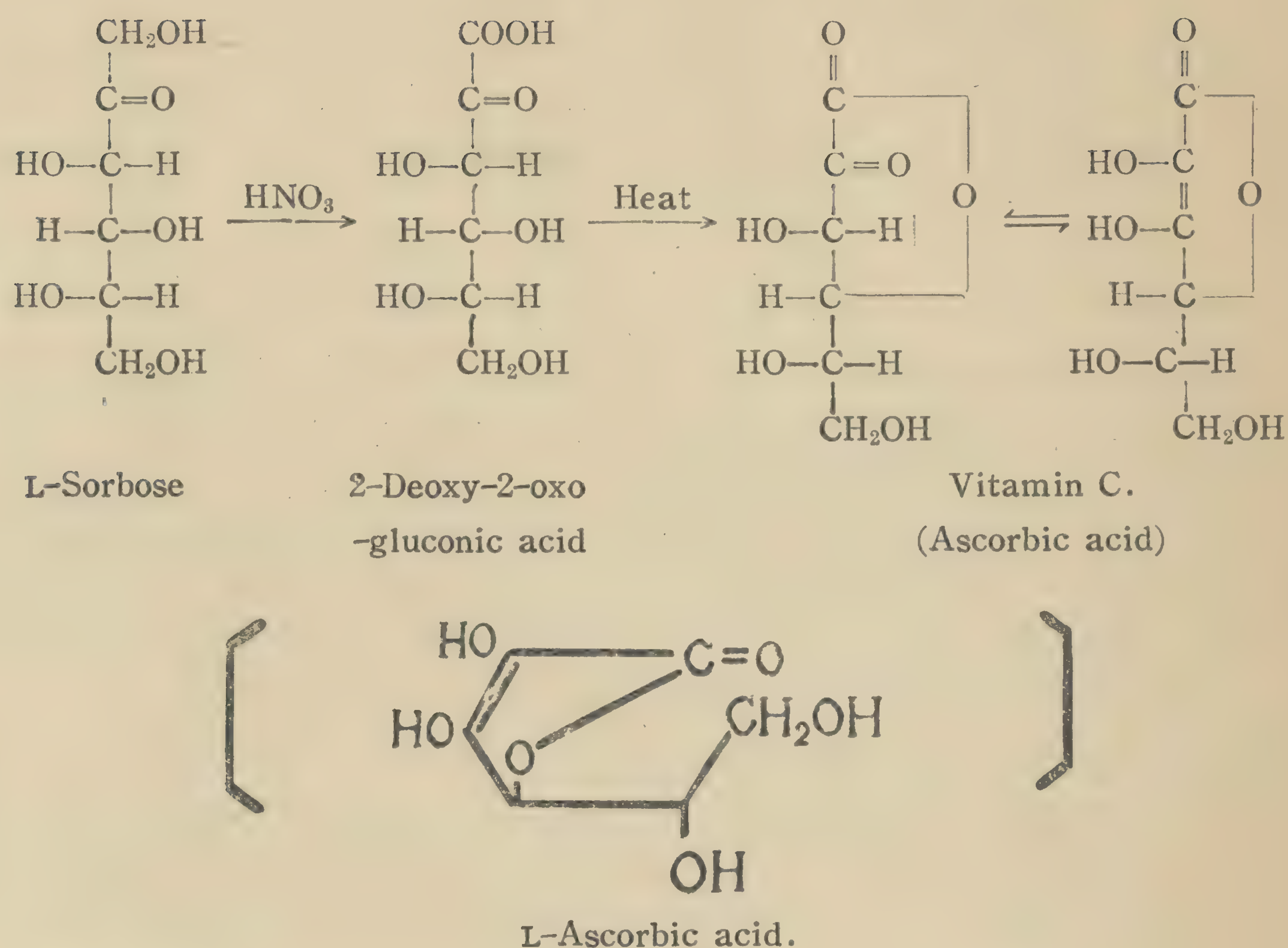


又 Inulin 亦存在於 *Helianthus tuberosus, Taraxacum officinale* 之中。

b. L-山梨糖 (L-Sorbose)：

m.p. 160°C，$[\alpha]_D$−43.1°；*Sorbus* 屬之果實中含有 Sorbitol，利用 *Bacterium xylium* 之作用，可生成 L-Sorbose；又 L-Sorbose 爲製造 Vitamin C 之原料。





L-Ascorbic acid.

III. 甲基戊醣 (Methyl Pentose.)

D-Isorhamnose	D-Fucose	L-Rhamnose	L-Fucose.
CHO	CHO	CHO	CHO
—│—OH	—│—OH	—│—OH	HO—│—
HO—│—	HO—│—	HO—│—	—│—OH
—│—OH	HO—│—	HO—│—	—│—OH
—│—OH	—│—OH	—│—OH	HO—│—
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

a. L-鼠李糖 L-Rhamnose (L-Manno-methylose)：

m.p. 93°C (+H_2O)，123°C (Anhydrate)；〔α〕$_D$+84°；楊梅皮中，[1] *Rhus toxicodendron* L. 中，*Rhamnus* 之果實等皆含有 L-Rhamnose；又配醣體 Rhemnoside 中亦存在。

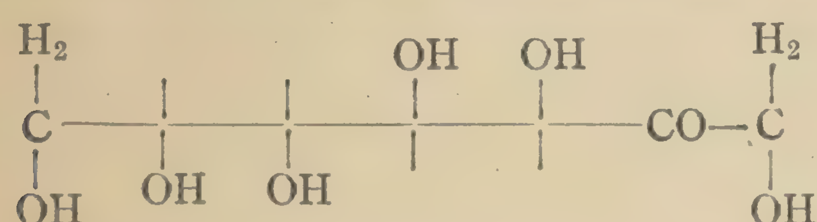
b. L-黑藻糖 (L-Fucose)：

m.p. 154°C；〔α〕$_D$−124.1°→−76.4°；

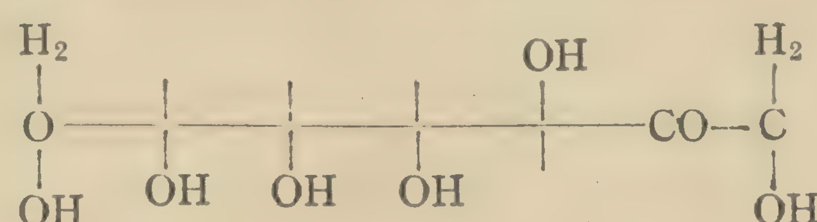
海藻，Tragacanth (*Astragalus gummifer* Labill) 等多醣體 Fucosan 中含有，亦為動物血液中多醣類之成分，菊芋 (*Helianthus tuberosus*)中亦含之。[2]

1) 〔Klein: II, 825 (1932); 服部，林: A. Phyt. **5**, 213 (1931)〕
2) 〔Wohl: Ber. **23**, 2108 (1890)〕。

VI. 庚醣類 (Heptose)



D-Mannoketoheptose

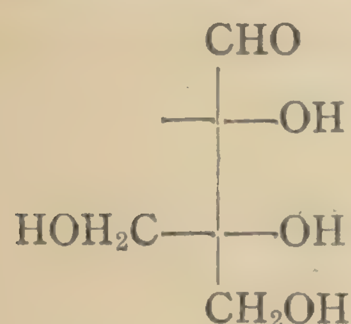


D-Sedoheptose.

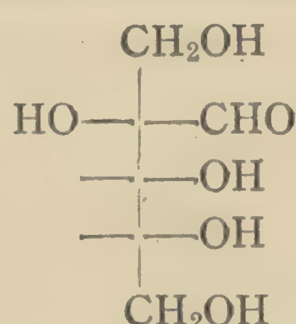
a. D-甘露酮庚糖 (D-Mannoketoheptose):

m.p. 182°C ，〔α〕$_D$+29.3°；夏威夷的名果 Avocado (*Persea gratissima*) 中與 D-Perseitol 共存，利用 Na-Hg 還原 D-Perseitol 及 Volemitol 能生成。西洋櫻草 *Primula officinalis* 的根中亦含有之。

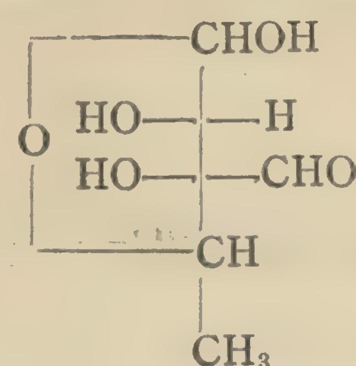
V. 側鏈醣 (Sugars combine side chain)



D-Apiose

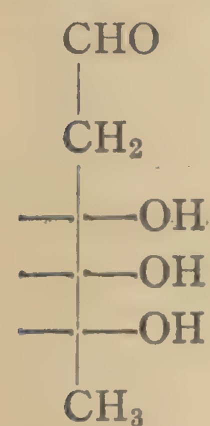


D-Hamamelose

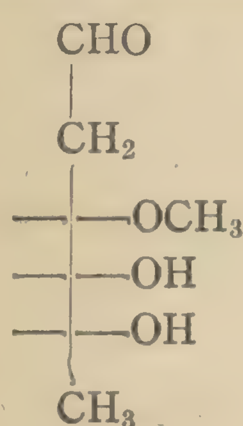


L-Streptose

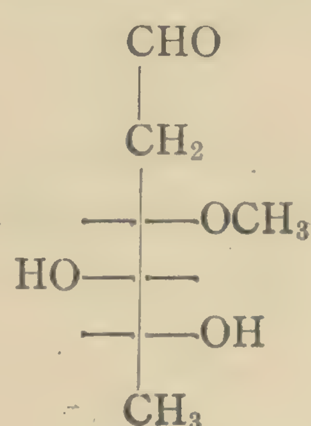
IV. 2,6-二去氧已醣〔2,6-Didesoxy-hexose (Desoxy Sugar※)〕



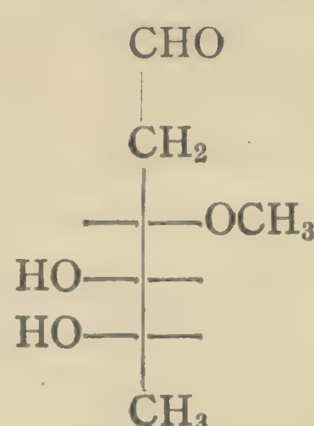
Digitoxose



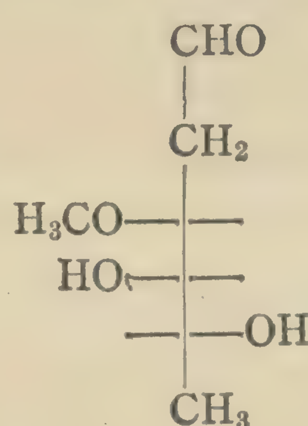
Cymarose



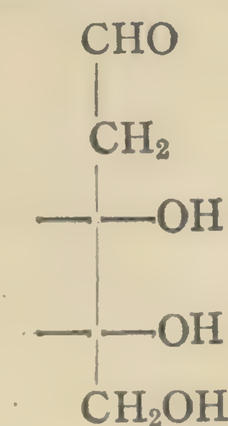
Sarmentose



Oleandrose



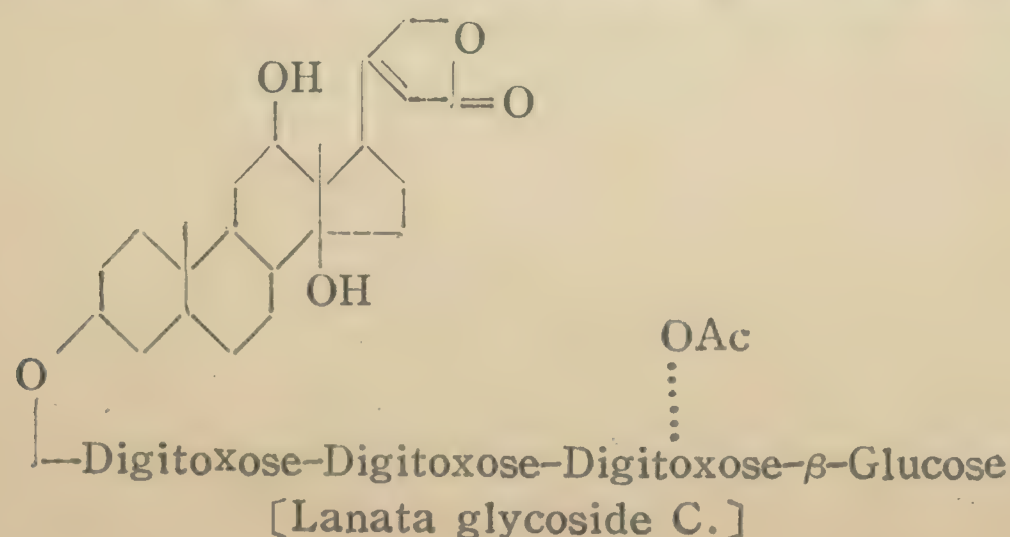
Diginose



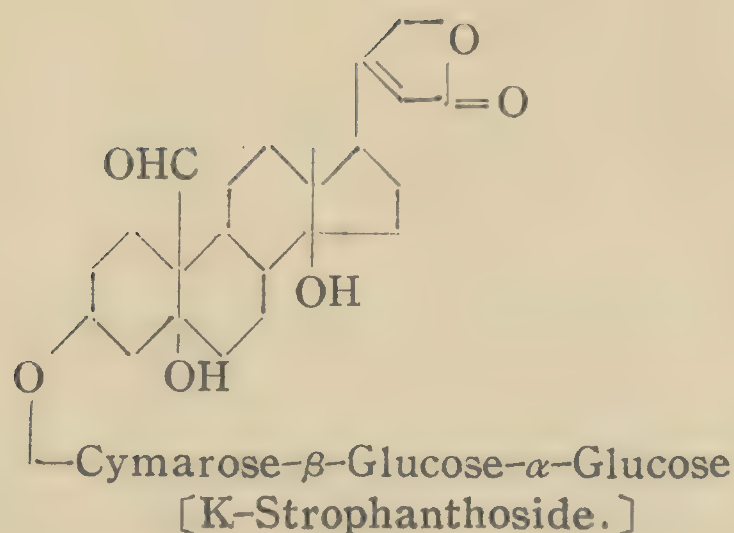
Thyminose

※ 此等醣可利用 Keller Kiliani 反應檢測。

醣分子中的 Alcoholic —OH 被 H_2 所置換，將醣名冠於前，其尾連接 —desose；天然界中，2-Desoxy Sugar 與强心配糖體結合者有五種，與核酸結合者有一種。



〔Lanata glycoside C.〕



〔K-Strophanthoside.〕

a. **洋地黃毒糖 Digitoxose** (2,6-Didesoxy-D-allose)：

m.p. 110°C，〔α〕$_D$+46.4°；結合於 Digitalis Glycoside 中。

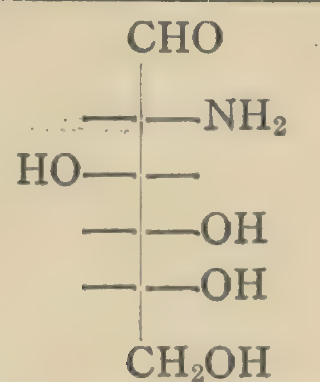
b. **加大麻糖 Cymarose** (3-Methyl-digitoxose)：

m.p. 93°C ，〔α〕$_D^{21}$+53.4°；結合於 Cymarin, Strophanthin 等强心配醣體中。

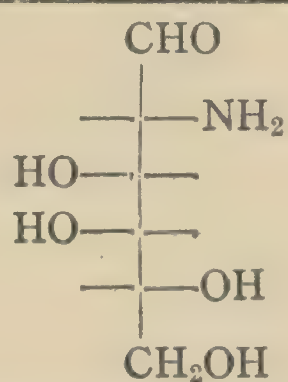
c. **Thyminose** (2-Desoxy-D-ribose)：

m.p. 78°C ，〔α〕$_D^{26}$−60°；與 Thymo-nucleic acid 及其他核酸結合存在。

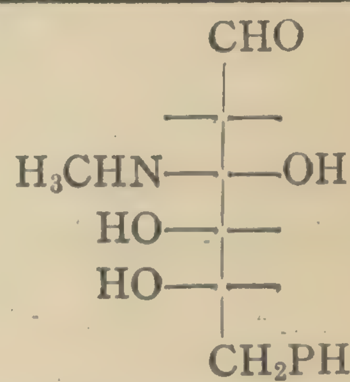
Ⅶ. **氨基醣 (Aminosugar)**



D-Glucosamine



D-Chondrosamine



N-Methyl-glucosamine

a. D-**氨基葡萄糖** D-**Glucosamine** (2-Amino-D-glucose)：

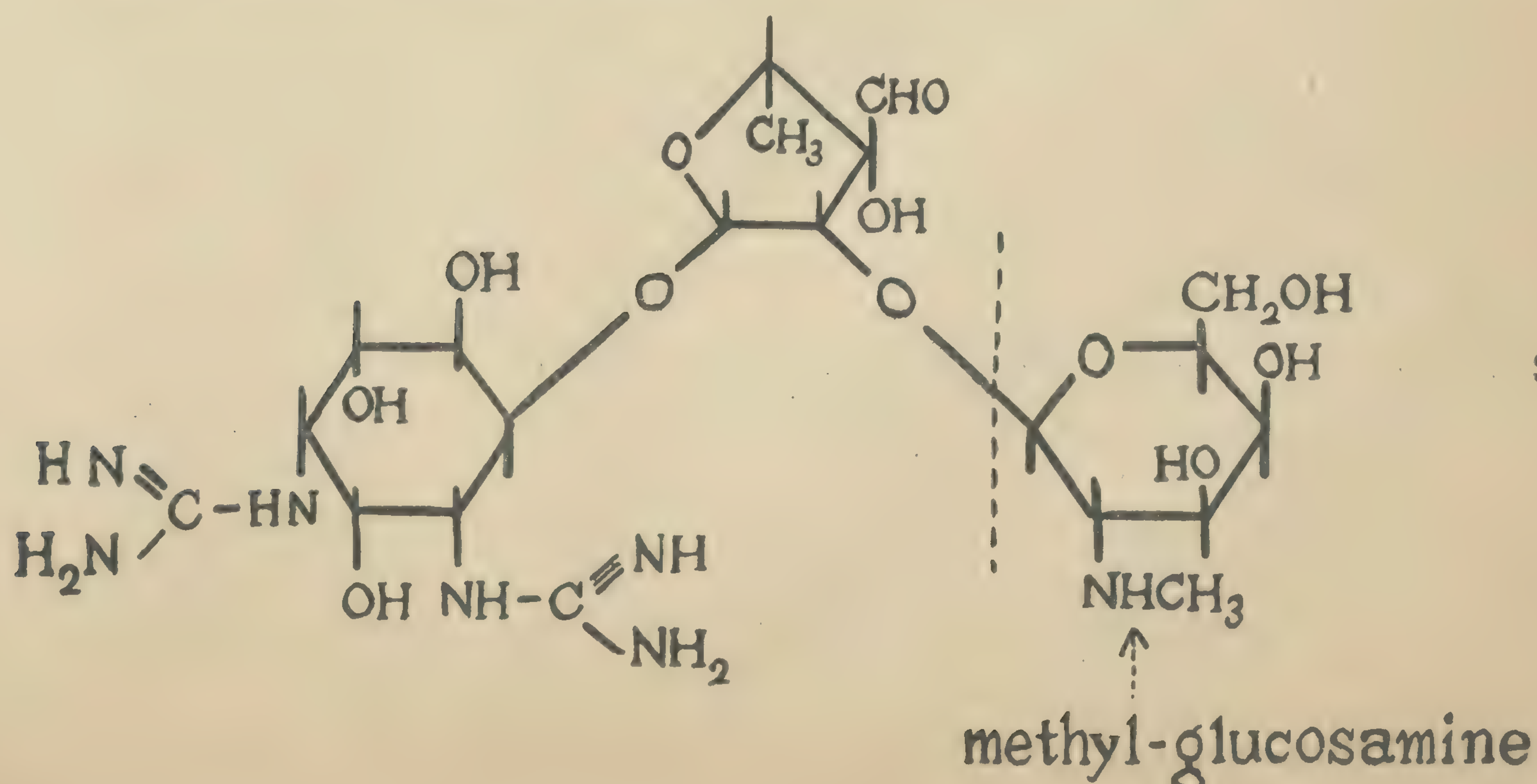
m.q. 105°～110°C，〔α〕$_D$+44°；Glucosamine 之多醣體爲 Chitin，由昆蟲類之翅，甲殼類之殼，以 HCl 加水分解後，可得到 D-Glucosamine。

b. D-**氨基半乳糖** D-**Chondrosamine** (2-Amino-D-galactose)：

m.p. 185°C (α-type)，187°C (β-type)；由軟骨之主成分。 Chondroitine sulphuric acid 之水解可得。

c. N-**甲基**-L-**氨基葡萄糖** (*N*-**Methyl**-L-**glucosamine**)：

爲 Streptomycine 的糖類成分。



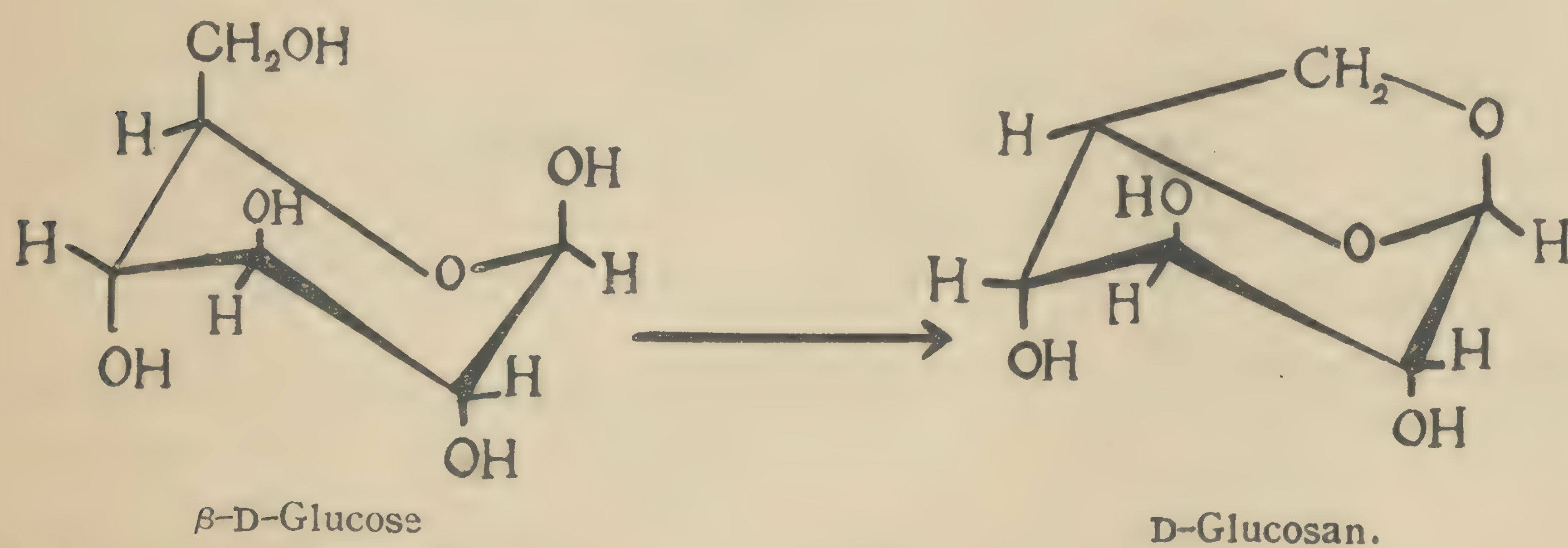
Streptomycine

Ⅷ **醣酐 (Sugar anhydride)：**

醣乾餾後，其分子內的 Lactol －OH 與 Alcohol －OH 之間脫去一分子的水，生成無水物，即分子內有 Acetal。

a. **D-葡萄糖酐 D-Glucosan** (1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose)：

m.p. 179.5°C；由 Glucose, Starch 或 Cellulose 等在減壓下加熱到 200°～300° 之間，可餾出黃色粘稠之油，再以 dil. Alcohol 熱溶之，冷却後，則有强左旋性的，命名爲 Laevoglucosan 的結晶 D-Glucosan 析出。

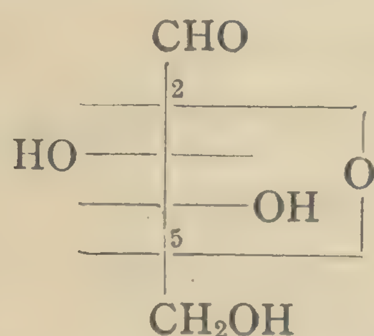


β-D-Glucose D-Glucosan.

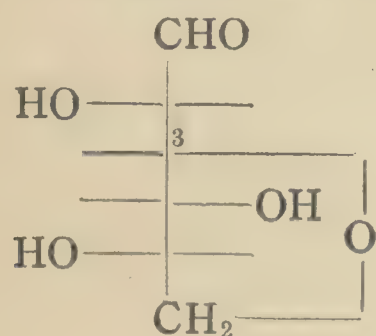
Ⅸ **無水醣 (Anhydro-Sugars)：**

亦即 inner cyclic ether。

a. **Chitose** (2,5-Anhydro-D-glucose)



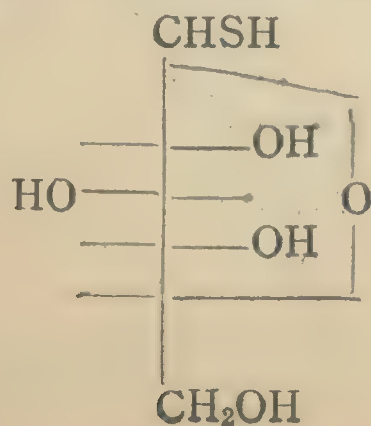
b. **3,6-Anhydro-L-galactose.** 爲瓊脂 (Agar) 的醣類成分。



X. **硫醣 (Thiose)：**

a. **D-Thioglucose：**

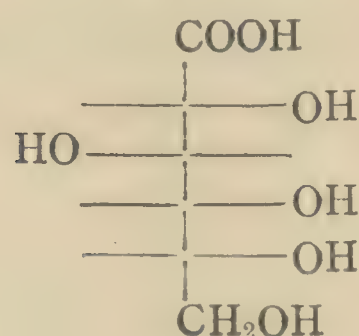
爲芥子配醣體 Sinigrin被 $KOCH_3$ 分解後生成的。



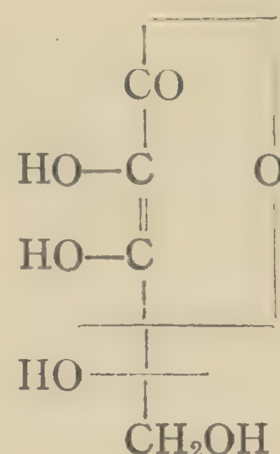
XI. **醣衍化物 (Glyco-derivatives)：**

A. Aldonic acid：

由 Aldose 被 Br_2 或 Cl_2 氧化生成，反應緩緩進行，其水溶液以 *r*-Lactone 之 Free acid 的生成達到平衡時，反應終止。



D-Gluconic acid.



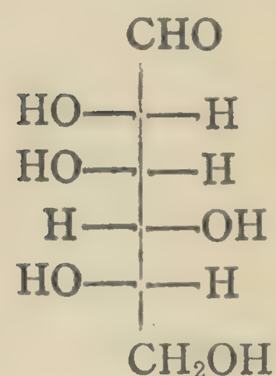
L-Ascorbic acid.

a. D-Gluconic acid：

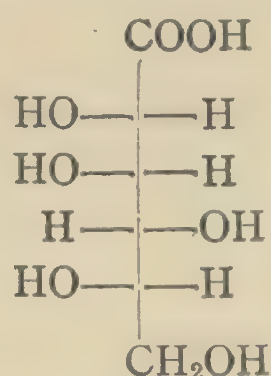
m.p. 132°C，$[\alpha]_D$—6.7°→+12°；由 Glucose 經 Br_2，*Bacterium gluconicum, B. xylinum* 的作用，可生成易溶於水的Syrup 狀。貯存於硫酸上，則可生成細針狀結晶，慢慢生成 *r*-Lactone (m.p. 134°~136°C，$[\alpha]$+68.2°) 爲止。其鈣鹽可供藥用。

b. L-Ascorbic acid (2-Keto-L-gulonic acid enol-lactone, Vitamin C)：

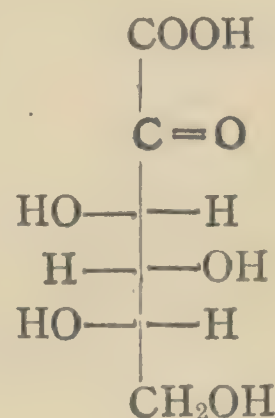
m.p. 192°C，$[\alpha]_D^{10}$+2.4° (C=3, H_2O)；



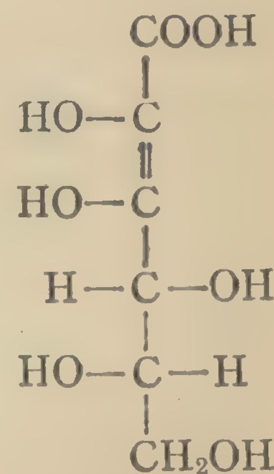
L-Gulose



L-Gulonic acid



2-Keto-L-gulonic acid.

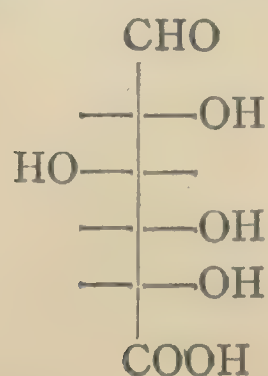


Enol-form

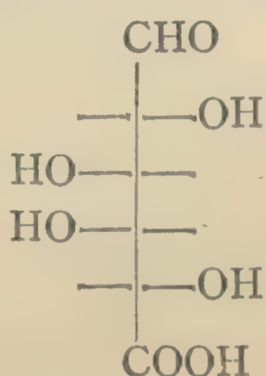
B. Uronic acid：

Glucose 於動物體內進行代謝，往往被氧化生成 Uronic acid 由尿排出，亦往往與動物體中之 Phenol 結合，成 Conjugated glucronic acid 而排出體外。

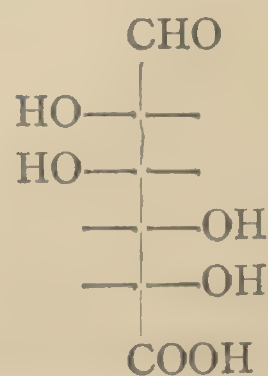
合成上，以 Na-Hg 來還原 Sugar dibasic acid 之 lactone，往往在名尾端，加上一 uronic acid 的字樣。



D-Glucuronic acid



D-Galacturonic acid



D-Mannuronic acid.

a. D-Glucuronic acid：

m.p. 157°C，〔α〕$_D$+11.7°→+36.3°；通常爲 Syrup 狀，其水溶液濃縮後，生成 m.p. 178°C，〔α〕$_D$+19.2° 的板狀結晶。如阿拉伯樹膠等植物性膠質，凝血劑 Heparin，及其他配醣體等，皆可發現 D-Glucuronic acid。

b. D-Galacturonic acid:

m.p. 159°C (α-type)，m.p. 160°C (β-type)；爲 Pectin 之構成單位，蘋果、蜜柑等所含之 Pectin 經水解後，可生成 D-Galactutonic acid。

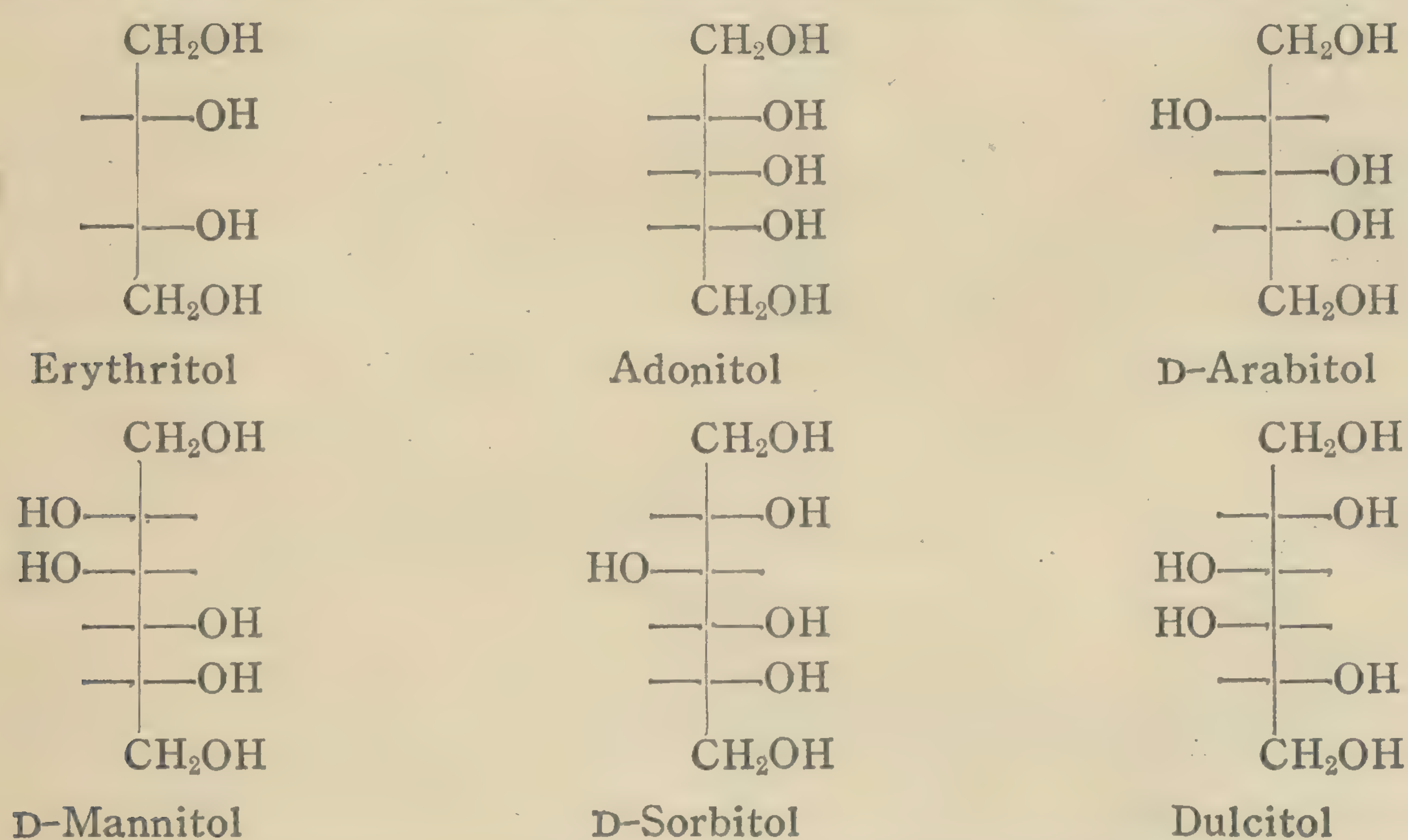
c. D-Mannuronic acid:

m.p. 120°～130°C (α-type)，m.p. 165°C (β-type)，富吸濕性，難得結晶。爲Alginic acid 之構成單位。

C. Sugar alcohol:

利用 Na-Hg 還原，或接觸還原，或電解還原，皆可將 —CHO 或 C=O Group，還原成 —OH Group, $CH_2OH(CHOH)_nCH_2OH$ 爲 Sugar alcohol，爲 Polyhydric alcohol 之一般化學式。

又 Sugar alcohol 的碳數爲五或六，則分別叫做 Pentitol, Hexitol；天然界中之 Sugar alcohol，其碳所知者爲 4 到 7。



a. Erythritol

柱狀結晶，mp. 121°C，bp. 331°C，富强甜味，爲藻類，地衣類的成分之一，可單離而得。

b. D-Adonitol

mp. 102°C，福壽草屬 *Adonis amurense* 之莖葉中含量約 4 %，又三島柴胡 *Bupleurum falcatum* 之根亦含有。

c. D-Arabitol

柱狀結晶，mp. 103°C，含於稻麴 *Ustilago Virens* 之中。

d. 甘露醇 D-Mannitol

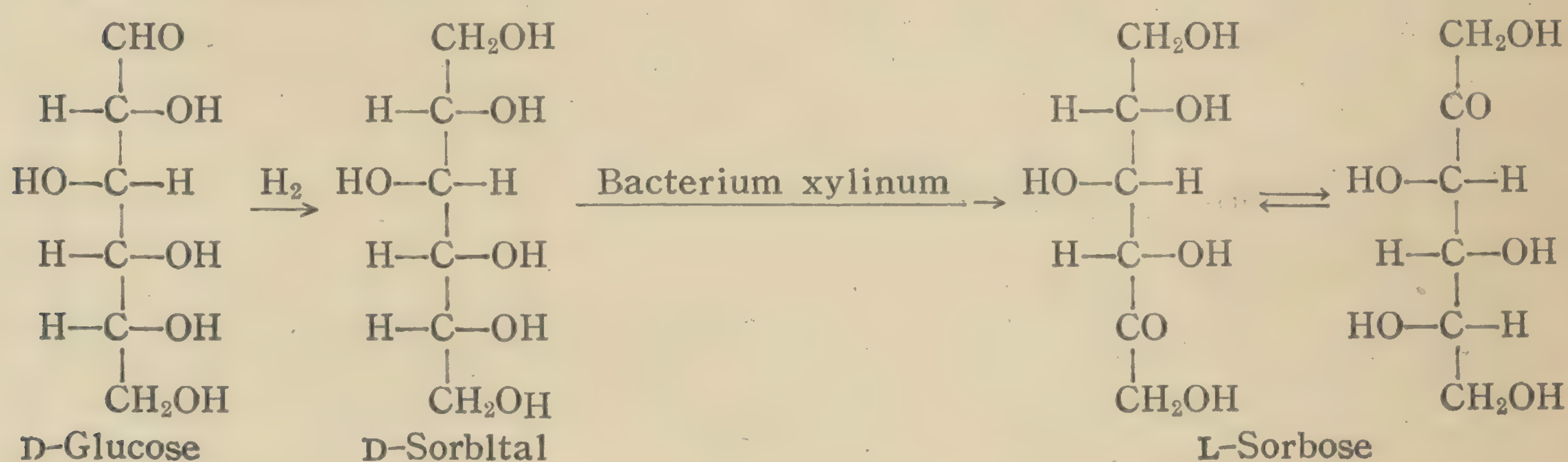
mp. 166°C，bp. 276～286°C，$[\alpha]_D^{20}-0.49°$，爲存在 Manna (*Fraxinus ornus* 之甘味滲出物) 中，含量約40～45%，海藻，昆布[1] 等含量亦多，可達10%，爲廣佈植物界中的 Sugar alcohol。

利用 Sucrose 於加壓下，被 H_2 所添加，可與 D-Sorbitol 同時產生。地黃 *Rehmannia glutinosa* var. *Purpurea* 中亦含有。

應用於硼酸滴定用。

e. D-Sorbitol

mp. 110～111°C $(+\frac{1}{2}H_2O)$，$[\alpha]_D^{20}-2.01°$，+14° (硼砂溶液)。*Sorbus aucuparia* (*Rosaceae*) 之果實中含有，又利用 *Bacterium xylinum* 來氧化 D-Sorbitol 的第五個碳，亦可得到 L-Sorbose。



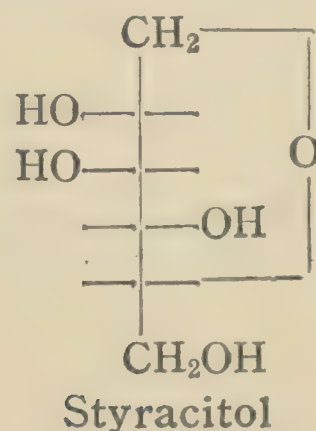
又 Sorbitol 之甜味比 Glucose 弱，並往往應用爲糖尿病患者的甘味料。

d. Dulcitol：

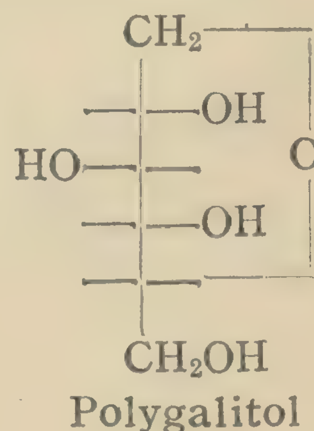
mp. 189°C，bp. 280°C，於 Masaki (*Evonymus japonica*) 之葉中含 1.7%，亦可由還原 Galactose 而得到。

大丁廣 (*Enonymus pellucidifolius*)[2]

D. Polyalcohol Anhydrides



Styracitol



Polygalitol

a. Styracitol (1,5-Anhydro-mannitol)

mp. 155°C，存在於白雲木 *Styrax obossia* 之果皮中。[3]

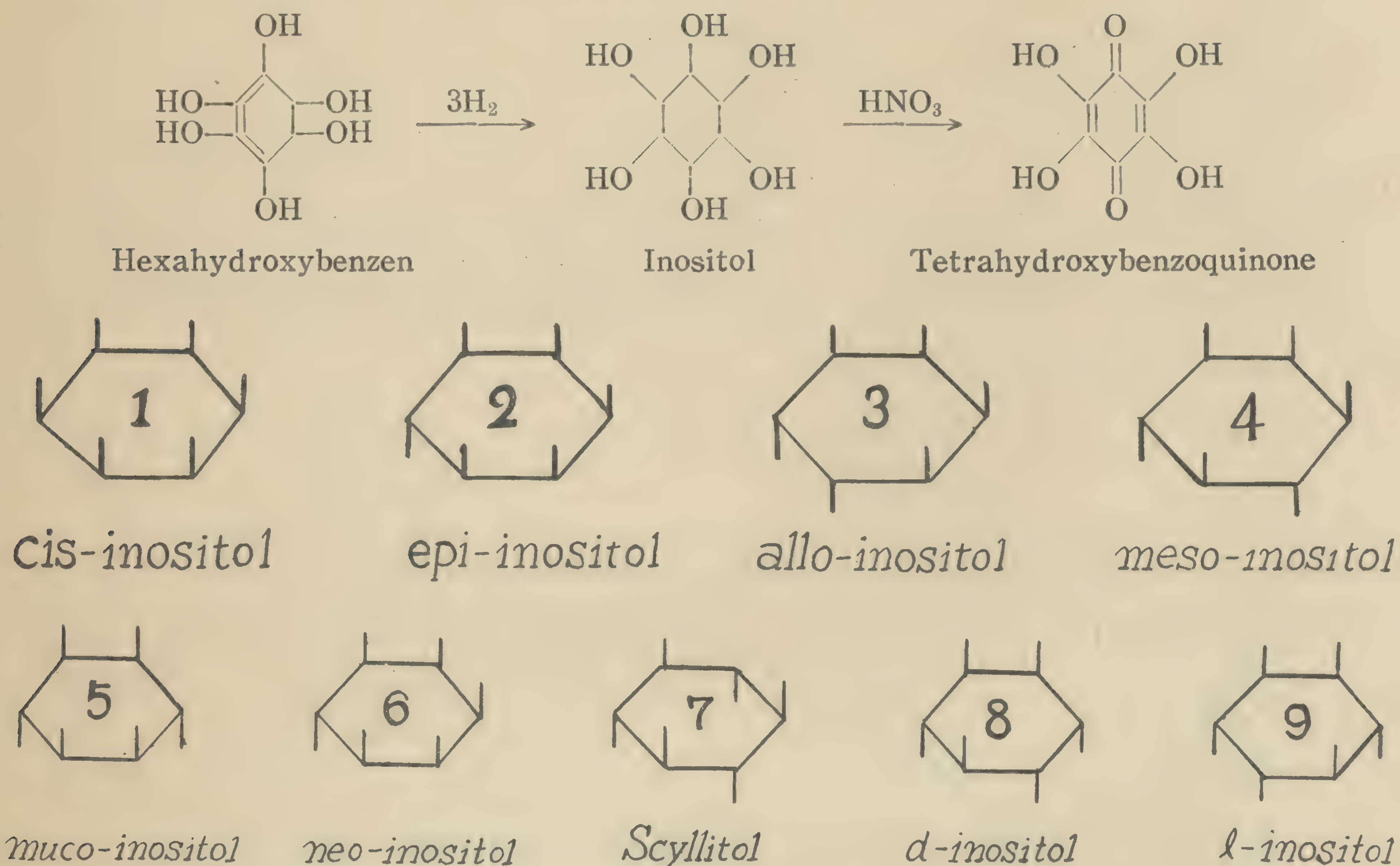
b· Polygalitol (1,5-Anhydro-D-sorbitol)

1) 〔Thorner: Ber. **12**, 1635 (1879)〕
2) 〔佐々木、姜、幅口、山田、中西、松枝、許、吳：藥誌，**86**, 869 (1966)〕。
3) 〔朝比奈、瀧本：藥誌 **51**, 1003(1931)〕。

mp. 141°C，〔α〕$_D$+42.4°，於 Senega (*Polygala Senega*) 中含1.2%；遠志 *Polygala tenuifolia* 的根中含有。爲 Sorbitol 之脫水化合物。

E. Cyclitol：

廣佈於生物界中，富甜味，與 Glucose 同一分子式，但不具還原性的 Inositol 卽屬 Cyclitol。



目前所知，存在於植物中的，有：4、7、8、9、四種。

a. *meso*-Inositol (*Myo*-Inositol)

mp. 226°C，含於動物體之心，肝等內臟，及其他植物界中[1]。

Myo-inositol 的 Hexaphosphoric acid ester 稱爲 Phytic acid，而 Phytic acid 的 Calcium-Magnesium salt 稱爲 Phytin，商業上欲得 Phytin，可由 Corn steep water 中取得。

b. Scyllitol

mp. 348.5°C，椰子 *Cocos nucifera* 之葉，鮫之一種 *Scyllium canicula* 的內臟，皆可得到。

c. *d*-Inositol

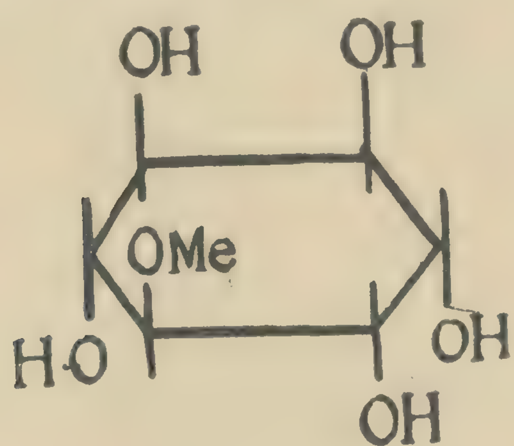
mp. 247°C，〔α〕$_D$+65°(H_2O)；含於 *Pinus lambertiana* 的液汁 (Sugar pine)中；亦爲 Senna 葉之甘味質。

其 mononethylether 卽 Pinitol, mp. 180°C。

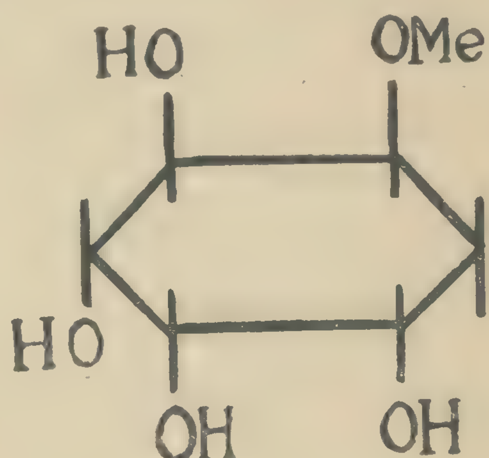
d. *l*-Inositol

1) 〔Winterstein: Ber. **30**, 2301 (1897)〕。

含於*Aspidosperma quebrocho* 之樹皮，*Hevea brasiliensis* 之樹液中，其 monoethylether 卽 Quebrachitol (Pinitol 之鏡像體)，mp. 191°C。



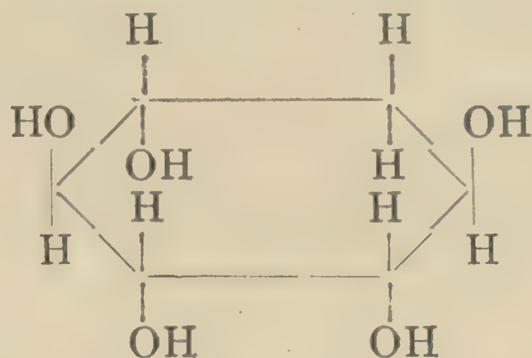
(+) Pinitol



(−) Quebrachitol

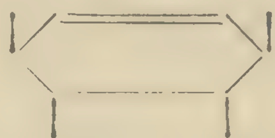
e. ***d*-Quercitol** (Desoxy-inositol)

mp. 235°C，$[\alpha]_D$+24.1°；含於 *Quercus* 之樹皮，*Chamaerops humilis* 之葉等中。



(+) Quercitol

f. **Conduritol** (Didesoxy-*allo*-or-*muco*-inositol)：$C_6H_{10}O_4$，mp. 143°C，取自於 Condurango tree (*Marsdenia condurango*)樹皮，是一種 Hydroquercitol。



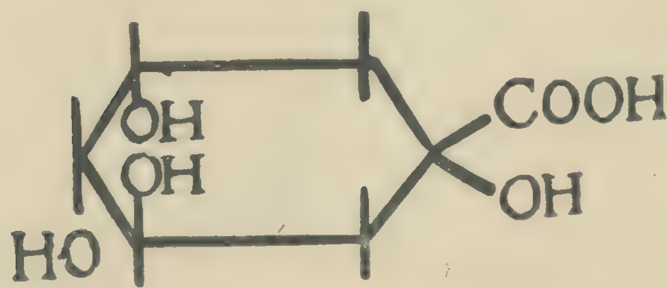
F. **Cyclo-polyhydroxy-carbonic acid**

a. ***l*-Quinic acid**

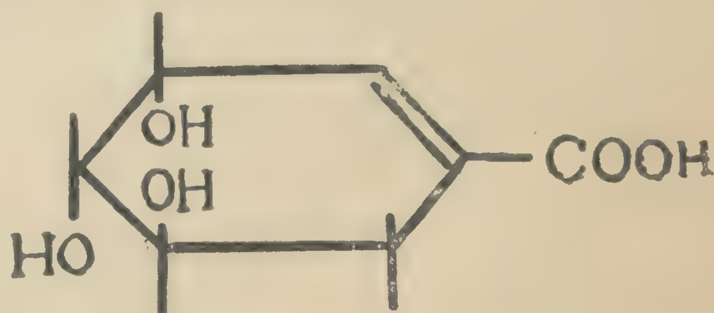
$C_7H_{12}O_6$，柱狀結晶，mp. 162°C，$[\alpha]_D$−44°，含於規那皮，甜菜中；其 Depside 則存在於 Coffee bean 中。

b. ***l*-Shikimic acid**

$C_7H_{10}O_5$，針狀結晶，mp. 186°C，$[\alpha]_D$−183°，存在於 *Illicium religiosum* 的果實，銀杏 *Ginkgo biloba* 之葉中。



l-Quinic acid



l-Shikimic acid

2. 寡 醣 類
Oligosaccharides

A. **二醣類** (Disaccharides):

(1) **Reducing Disaccharides (Maltose 型)**

一個單醣之 Hemiacetal (Lactol) −O H 與其他醣之 Alcohol −OH，成 1,4− 或 1,6− 的 Ether linkage 者；由於 Hemiacetal 配置方向有 α, β 兩種 isomers；因此 Aldehyde Gr. 還殘留 1 個。因而可利用 Fehling Solution 還原，且有變旋光顯示；又因而可形成 Phenylhydrazone, Osazone。

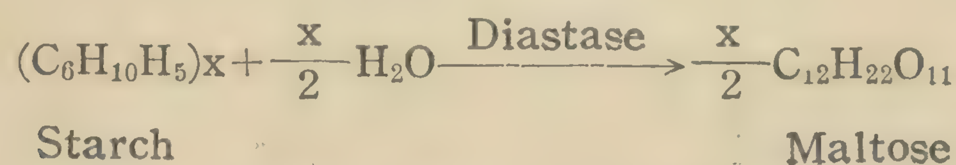
a. 麥芽醣 Maltose

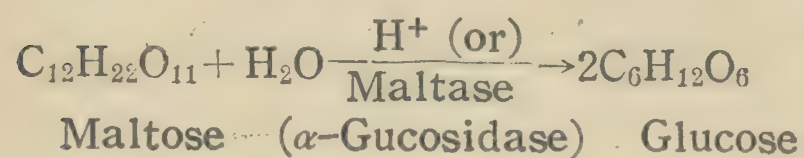
$C_{12}H_{22}O_{11}$；mp. 102°～103°C(+H_2O)；mp. 108° (Anhydrate)，$[\alpha]_D$+118.0°→+136.6°；

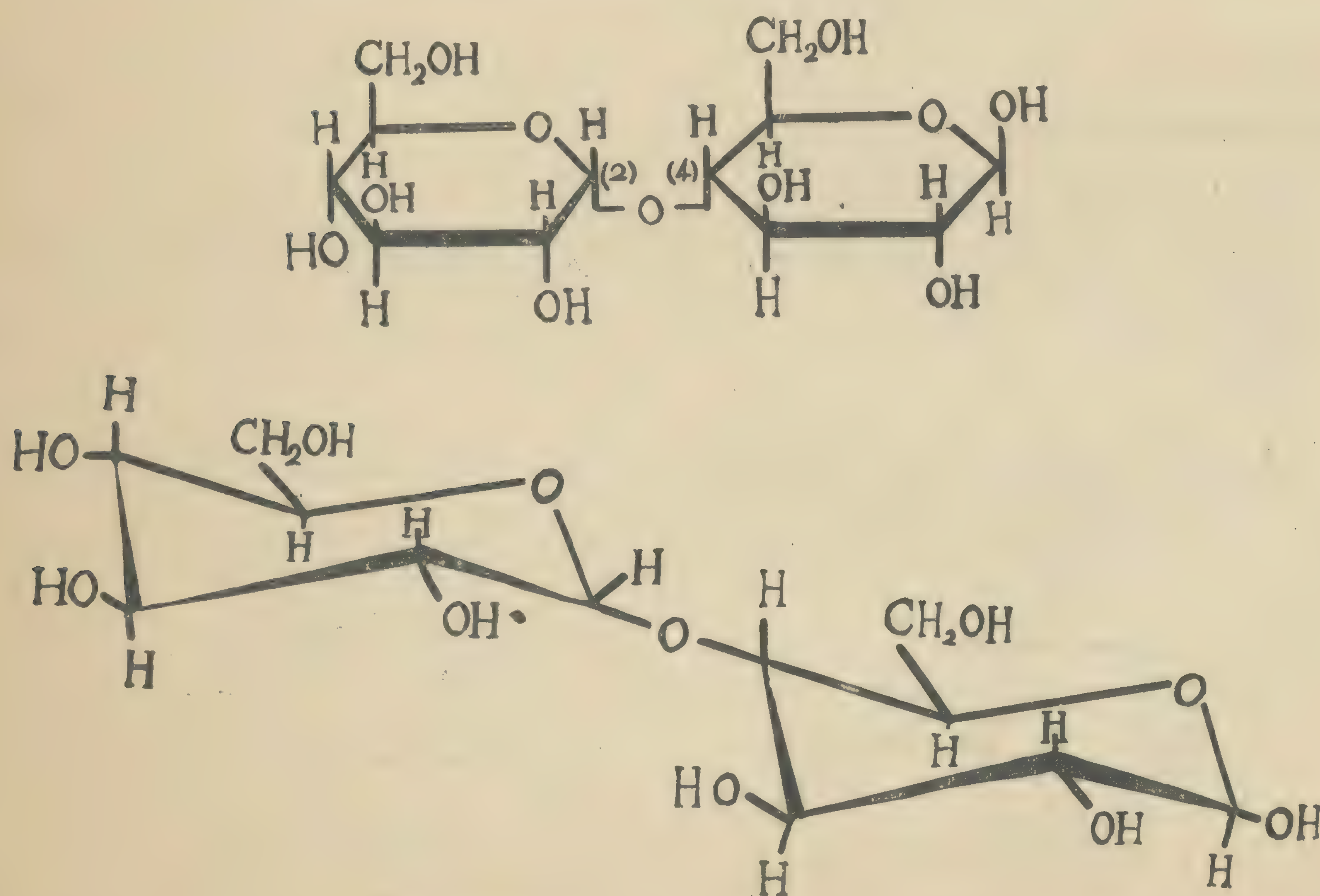
利用 Diastase 分解 Starch，可得到 Maltose，其甜味約蔗糖之1/2倍，自然界中，通常爲 β 型。

Meltose 被 Maltase (α-Glucosidase) 所分解，可產生2 mole 的 α-D-Glucose。

Maltose 可供食用，培養基用，及藥用等。





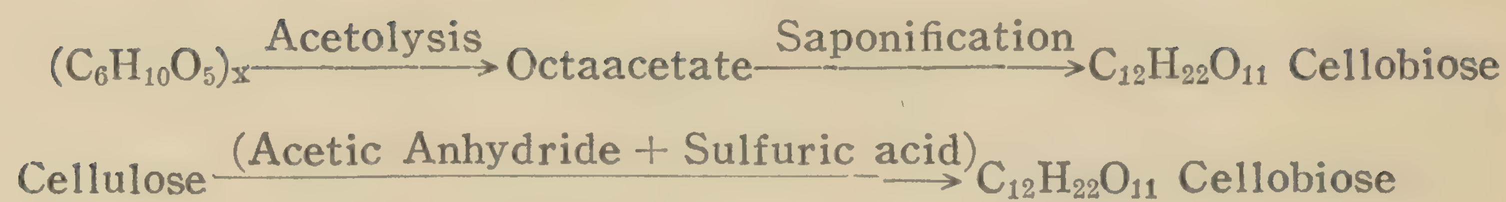


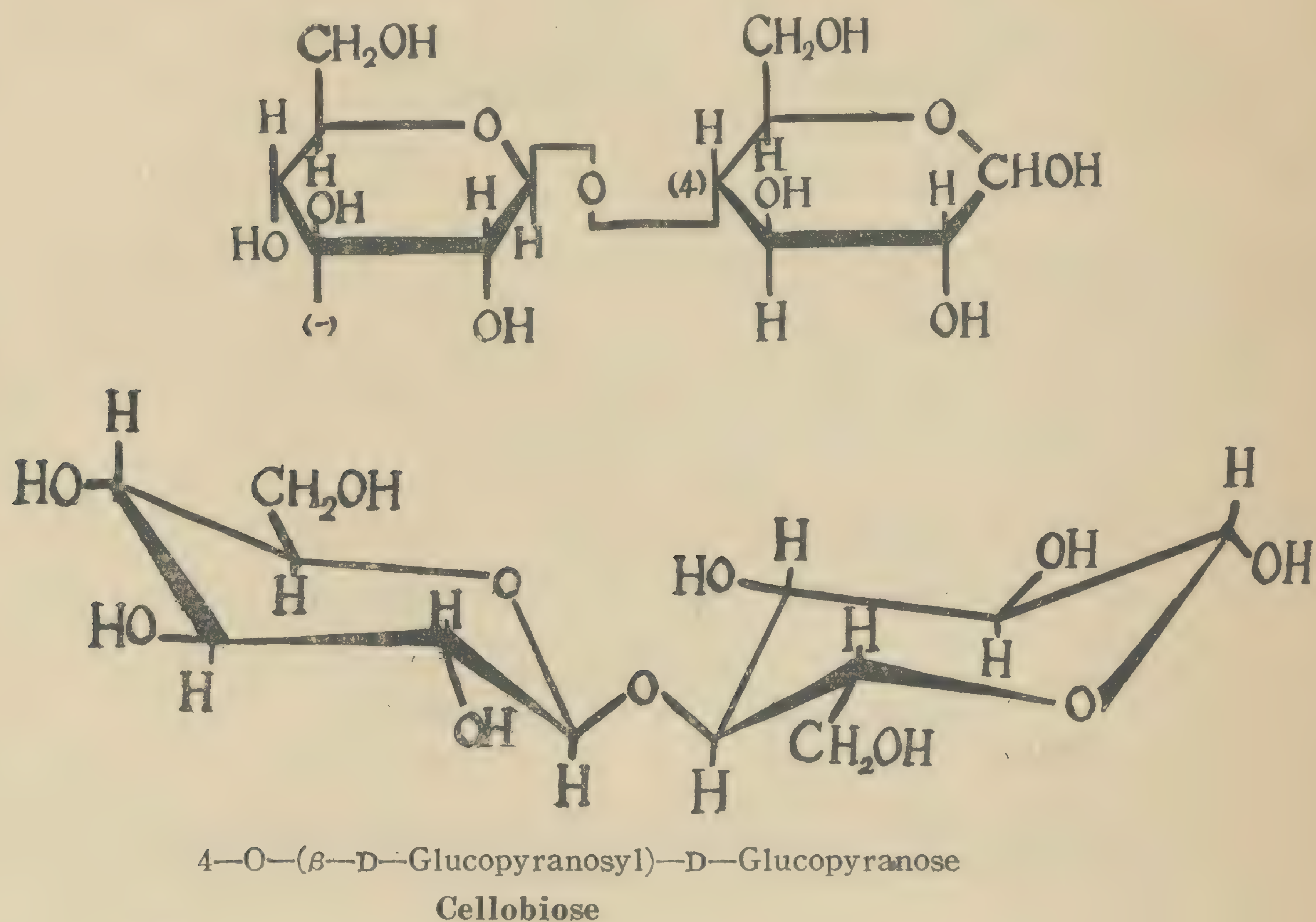
Maltose

4-O-(2-D-Glucopyranosyl)-β-D-Glucopyranose

b. Cellobiose

通常爲 β 型，mp. 225° (decomp.)，$[\alpha]_D$+24.4°→+35.2°





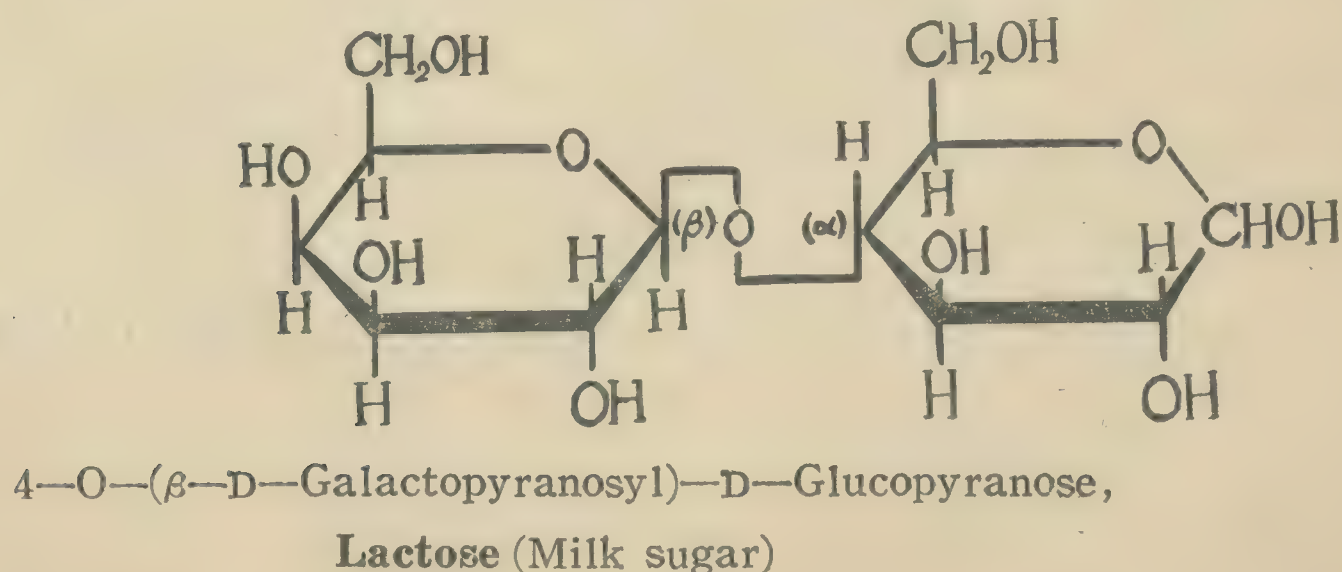
4—O—(β—D—Glucopyranosyl)—D—Glucopyranose
Cellobiose

c. 乳醣 Lactose

α:mp. 202°C(+H_2O) 及 mp. 223°C (Anhydride)；β:mp. 252°C；$[\alpha]_D$+83.5°→+52.3° 屬於 α type 者，$[\alpha]_D$+34.2°→+52.3° 屬於 β type 者。亦即Lactose可分 α, β 兩型，市販品通常爲 α 型，含一個結晶水 ($C_{12}H_{22}O_{11}\cdot H_2O$)，β 型則爲無水物。

廣佈於哺乳動物之乳汁中，當賦形藥用。

由 Sapodilla tree (*Achras zapcta*) 之果實中亦可取得 Lactose。

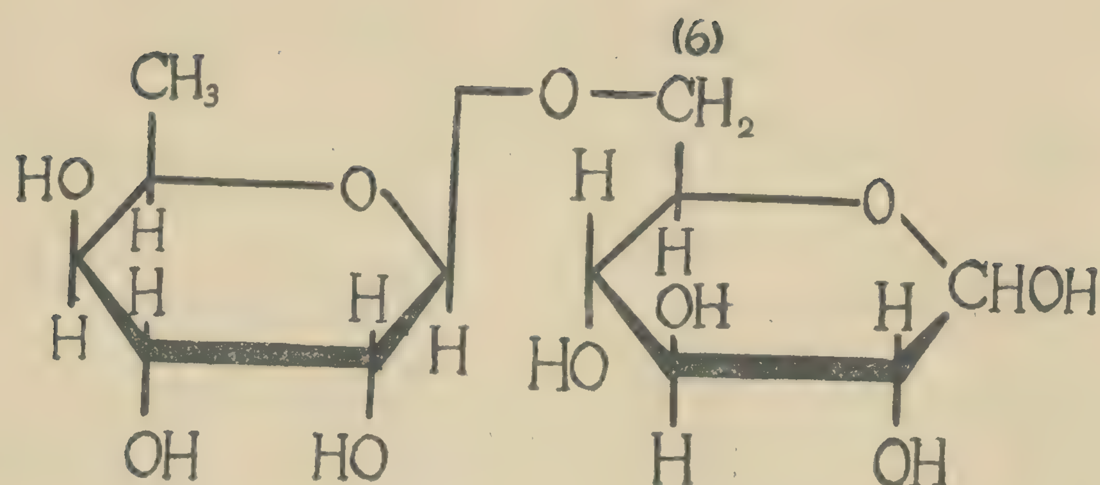


4—O—(β—D—Galactopyranosyl)—D—Glucopyranose,
Lactose (Milk sugar)

b. 芸香醣 Rutinose

$C_{12}H_{92}O_{11}$，mp. 189°~192°C (decomp.)，

$[\alpha]_D$+3.2°→−0.8°，爲 Rutin, Hesperidin 之醣成分。

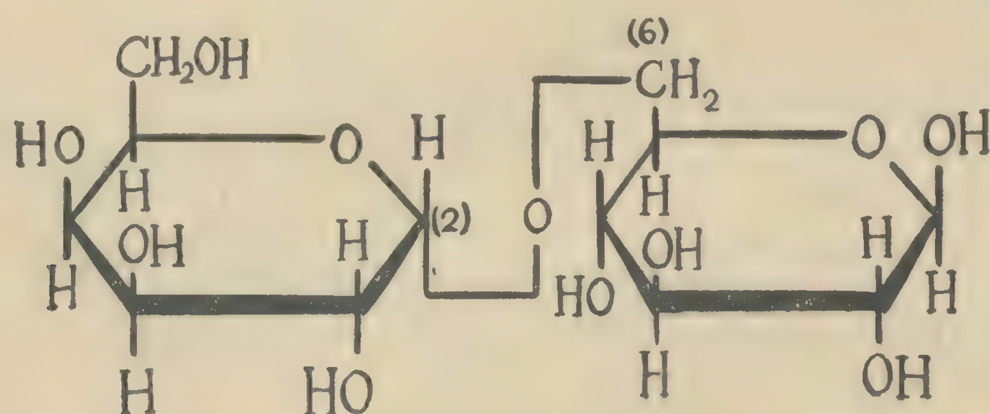


Rutinose, [6—O—(β—L—Rhamnopyranosyl)—D—Glucopyranose,]

e. Melibiose

mp. 82°～85°C，[α]$_D$+111.7°→+129.5°

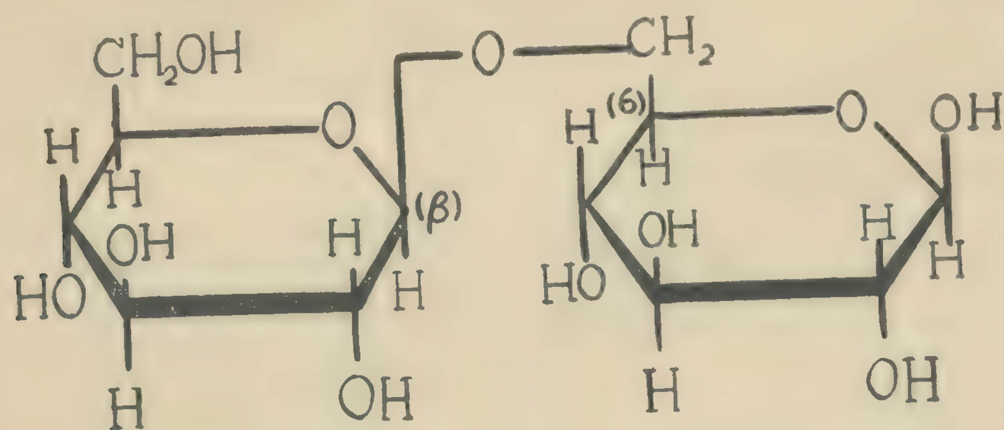
由 Trisaccharides 的部份水解，可以得到。



Melibiose, [6—O—(2—D—Galactopyranosyl)—D—Glucopyranose]

f. Gentiobiose

mp. 86°C (+2CH_3OH, α type; mp. 190°～195° (β type);(α)$_D$+31.0°→+9.6° (MeOH); [α]$_D$－11.0°→+9.6° (90% EtOH); Trisaccharide gentianose 或 Glycoside, Amygdalin, Crocin 等經部份水解後，可得到 Gentiobiose.



Gentiobiose, [6—O—(β—D—Glucopyranosyl)—D—Glucopyranose.]

(2) **Nonreducing Disaccharides (Trehalose 型)**

爲二個單醣中之 Hemiacetal －OH 互相成 Ether linkage 而成的化合物。

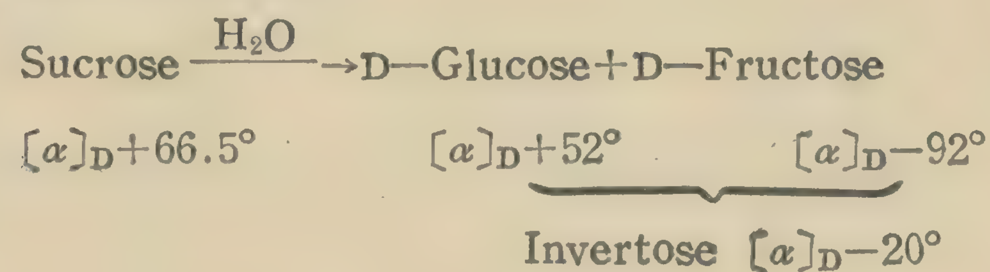
a. 蔗醣 Sucrose (Cane sugar)

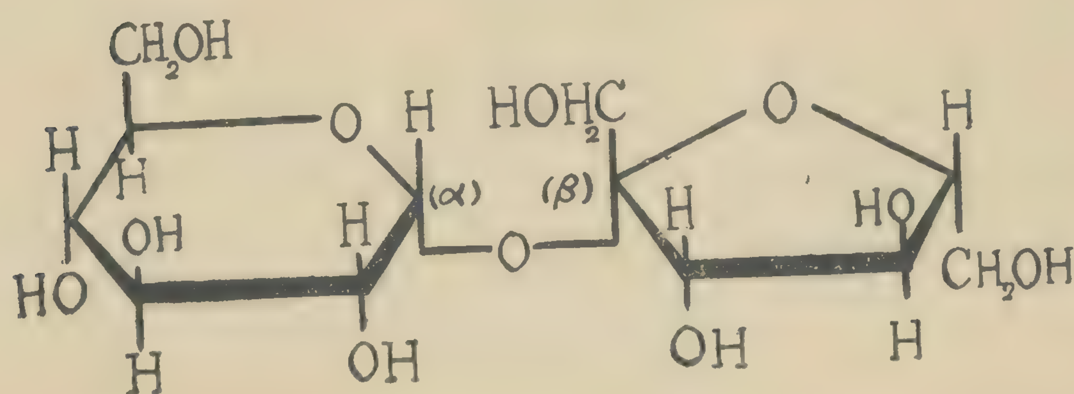
mp. 185°C. [α]$_D^{20}$+66.37°

廣含植物中，甘蔗 *Saccharum officinarum*, 甜菜 *Beta vulgaris* var. *Rapa* (Sugar beet) 等的搾汁中，含15～20%；其他如 *Acer Saccharum* (Sugar maple)，*Arega saccharifera* (Sugar Palm) 等之樹液中，含15%左右。

Sucrose (Cane sugar) 經加水分解轉化 (inversion) 後，生成 Glucose 及 Fru-

ctose 的等量混合物，此混合物稱爲轉化醣 Invertose (invert sugar)，往往利用做靜脈注射用的利尿劑。

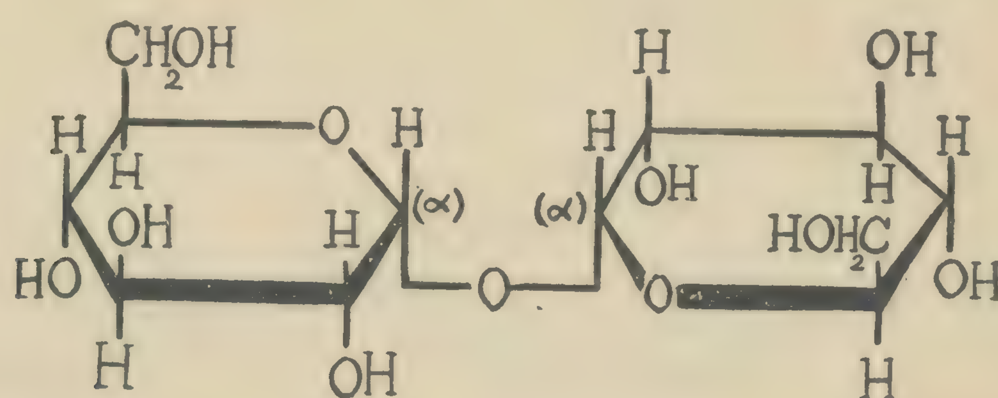




Sucrose, [α—D—Glucopyranosyl—β—D—Fructofuranose]

b. 蕈醣 Trehalose

mp. 97°C，mp. 203° (Anhydrate)，[α]D+197.1° 普通的菌體 (Bacteria)，酵母 (Yeasts)，Trehala manna, *Selaginella lepidophylla* (南美產)，九死還魂草 *Selaginella tamaricina*, 九層塔 *Ocimum basillicum*, 靈芝草，袞州卷柏等，皆含有 Trehalose。



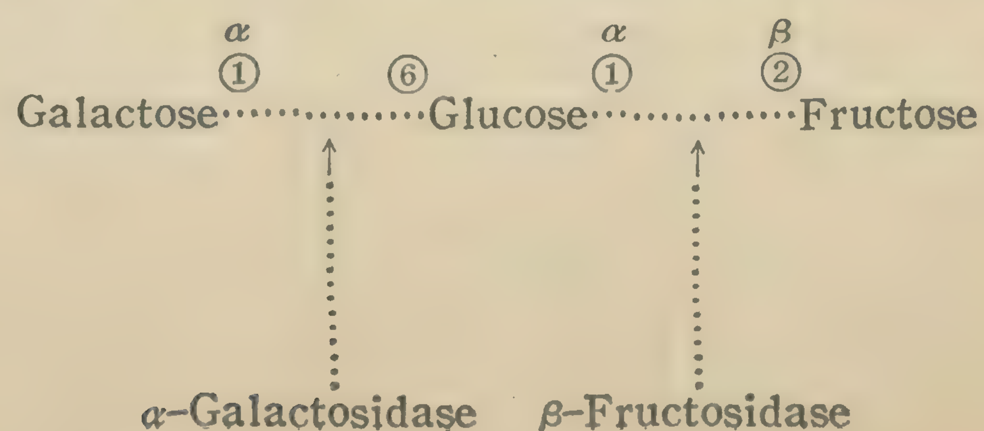
Trehalose, [α—D—Glucopyranosyl—α—D—Glucopyranoide]

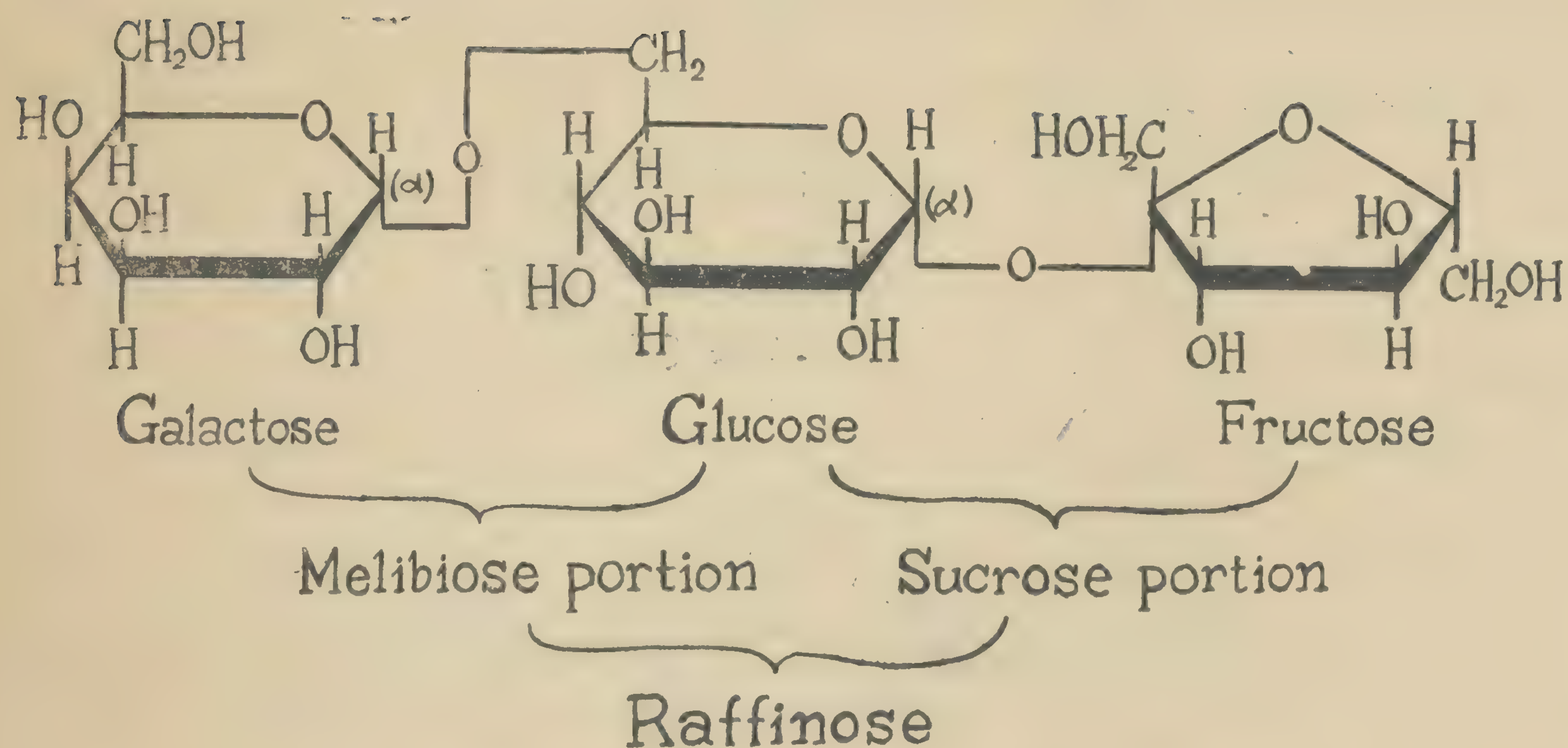
B. 三醣類 (Trisaccharides):

a. Raffinose

$C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 5H_2O$，mp. 80°C ($+5H_2O$)，mp. 119°C (Anhydrate)，[α]D+105.2°

甜菜、糖蜜、綿 實、濠州產之 *Eucalyptus gunni* 的 Manna 等皆含有 Raffinose。



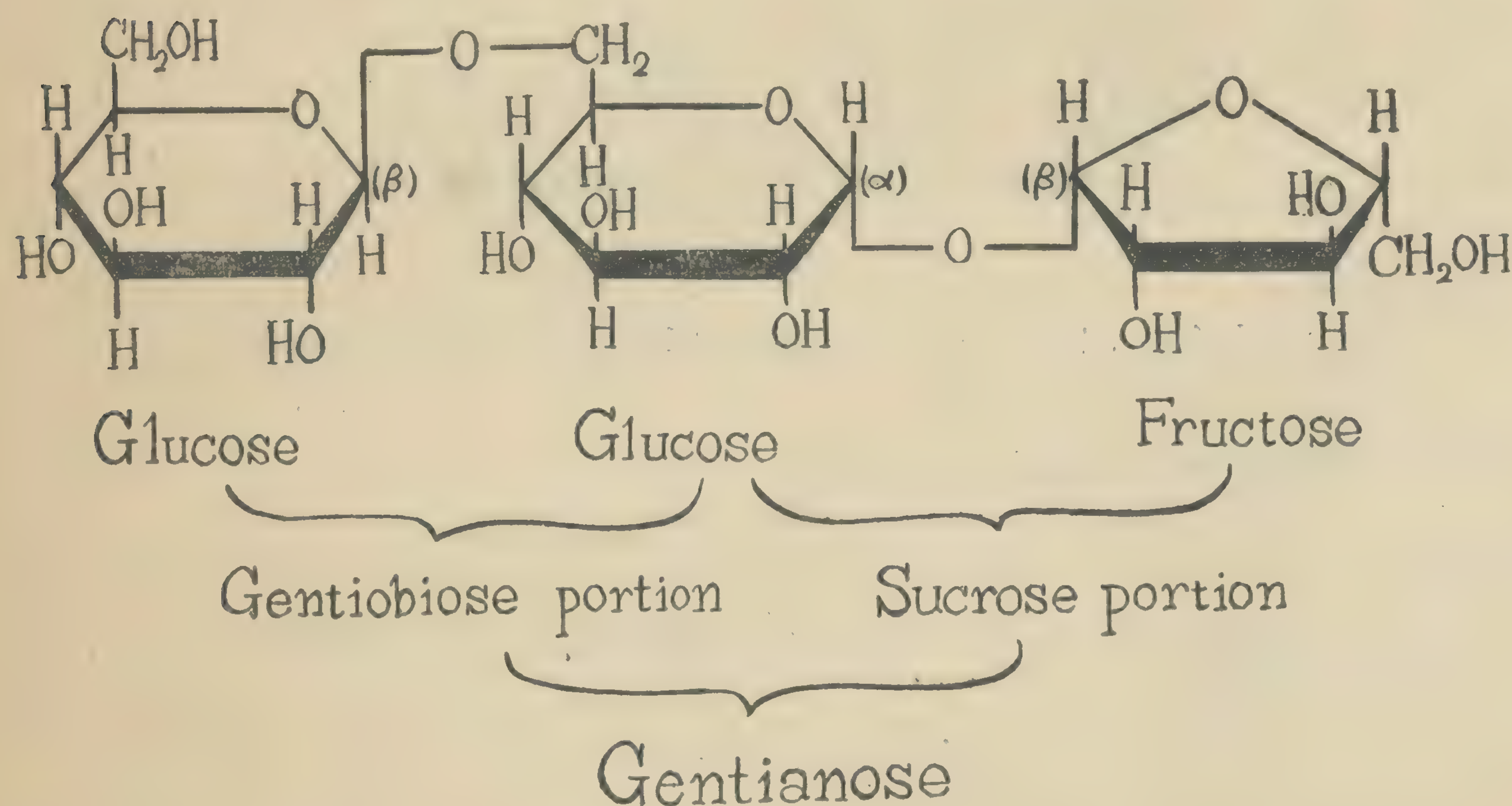


Raffinose 是 Galactose, Glucose 及 Fructose 的結合體，爲 α-Galactosidase 及 β-Fructosidase 所分解，可分別產生上面三種單醣。

b. Gentianose

mp. 209°～211°C，$[\alpha]_D^{20}+31.5°$

許多 *Gentiana* 屬植物的根及根莖中皆含有 Gentianose；Gentianose 能被 Sucrase 分解而生成 Fructose及Gentiobiose，亦能被Emulsin 態的 β-Glucosidase 所分解而生成Glucose 及 Sucrose.



[6—(β—D—Glucopyranosyl—α—D—Glucopyranoside)—β—D—Fructofuranoside]

3. 多 醣 類
Polysaccharides

多醣類是高分子（三萬到四億）的碳水化合物；本身不溶於水，但爲促酶（Catalyzer）在酸

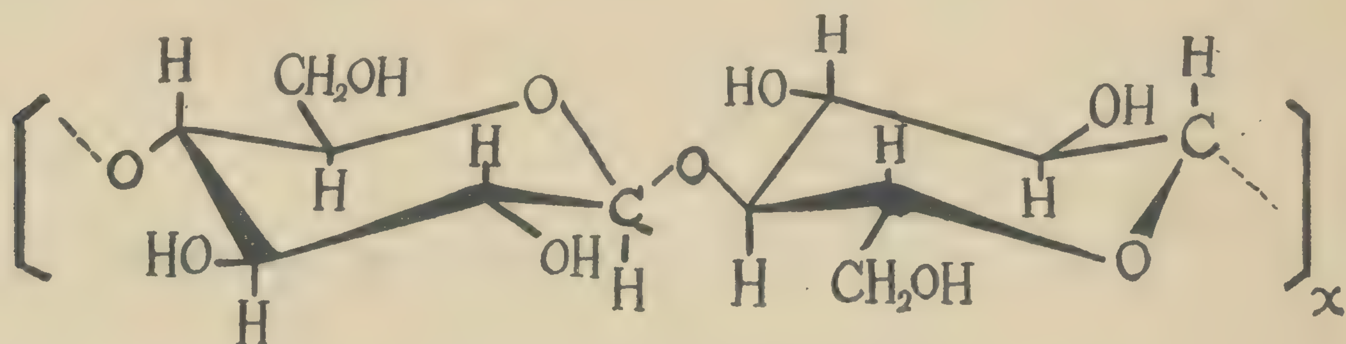
或鹼中轉化 (Conversion)，可變成水溶性的衍生物。

多醣類可分爲兩種：假如由一種單醣多分子結合而成的，叫做 Homopolysaccharides ；假如是不同類的單醣，多單位結合而成的，叫做 Hetropolysaccharides 。

(1) 同系多醣類 (Homopolysaccharides):

a. 纖維素 Cellulose.

植物體的細胞膜質，或者是棉毛脫脂後，將之乾燥，其乾燥體中，就含有 90% 以上的 Cellulose; Cellulose 加水分解後，產生定量的 Glucose; Acetylation 後，分解生成 Cellobiose. 〔4－O－(β－D－Glucopyranosyl)－D－Glucopyranose〕 Cellulose 是 Glucose 的分子內，其 Lactol －OH 與另一分子的 Glucose 分子內的 C^4 之 Alcohol －OH，以β-Glycoside 之形式，結合而成的高分子化合物，其分子量高達 200 到9000個 Glucose 的分子數。



Cellobiose unit

※ 〔Cellulose 之應用〕

(a) Viscose

Pulp 與 NaOH Solution, CS_2 Solution 混合，化合成 Sodium cellulose xanthogenate $(C_6H_9O_4-O-CS-SNa)_n$ ，與水成膠狀物後，滲和稀硫酸，再通過細孔網，則有絲狀的 Cellulose 析出，析出物稱爲 Viscose；應用於造紙的 Cellophane，及 Rayon等。

(b) Bemberg (人絹)

以 NH_4OH 溶解 $Cu(OH)_2$ 後，混合 Schweizer solution 則 Cellulose 融溶其中，以稀硫酸中和後，通過細孔網，則有 Cellulose 絲狀物析出，析出物稱爲 Bemberg。

(c) Acetylcellulose

Cellulose 完全 Acetylation 後，以 Chloroform 溶解，即Acetylcellulose。低度酢酸化者，是應用於人絹 (Acetate fiber) ；此種 Acetylcellulose 溶於 Pyridine 中，以 Phthalic anhydride 抽吸，則可得 Acetylcellulose phthalate，可溶於有機溶劑。

Cellulose 應用於錠劑的外衣，利用其在腸內緩緩溶解的性質，可做 Enteric coating 。

(d) Carboxymethylcellulose (CMC)：

Alkali cellulose 與 Sodium chloroacetate 作用，即可得到 CMC 。

$R-OH + ClCH_2COONa + NaOH \rightarrow R \cdot O \cdot CH_2COONa + NaCl + H_2O$ 廣用於 Thickening agent 及 Protective colloid, Synthetic detergents 的添加劑，及Textiles 等。CMC純化後，即Cellulose gum，應用於脚的 Thickening agent，尤其是 Ice cream 。

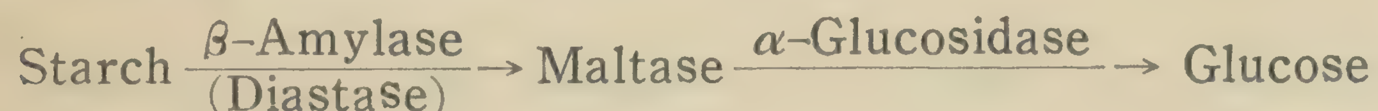
(e) Nitrocellulose

Cellulose 與硫硝酸作用後，形成硝基，Ester, $[C_6H_7O_5(NO_2)_3]_n$ ，可溶於 Acetone ，應用於綿火藥。

低度硝化之 CMC ，溶於 $EtOH \cdot Et_2O$ 混液，即可做爲傷面保護劑的 Collodium。

b. 澱粉 Starch

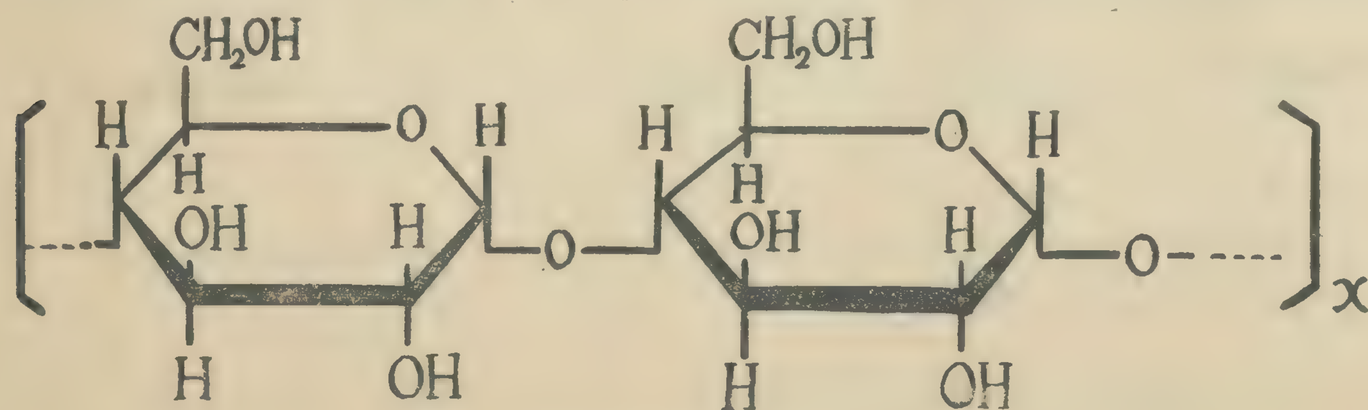
是植物體的種子、地下莖，根等之中，呈球形．橢圓形等的貯藏物質，其微粒子的大小，直徑約 2～300μ； Starch 加水分解後，生成一定量之 Glucose 。因被 Amylase 分解後，生成 Maltose，再被 α-Glucosidase 分解，則生成 Glucose，因 Maltose 爲 D-Glucose 間 (1,4) 結合而成的高分子化合物。



又 Starch 的外層含約80%的 Amylopectin，內層含約20%的 Amylose；前者不溶於冷水，加熱則糊化， Iodine Reaction 呈紫色反應；後者可溶於冷水，溶後沒有呈糊狀，亦可能析出結晶而被分離， Iodine Reaction 呈純青色反應。

※ Amylose

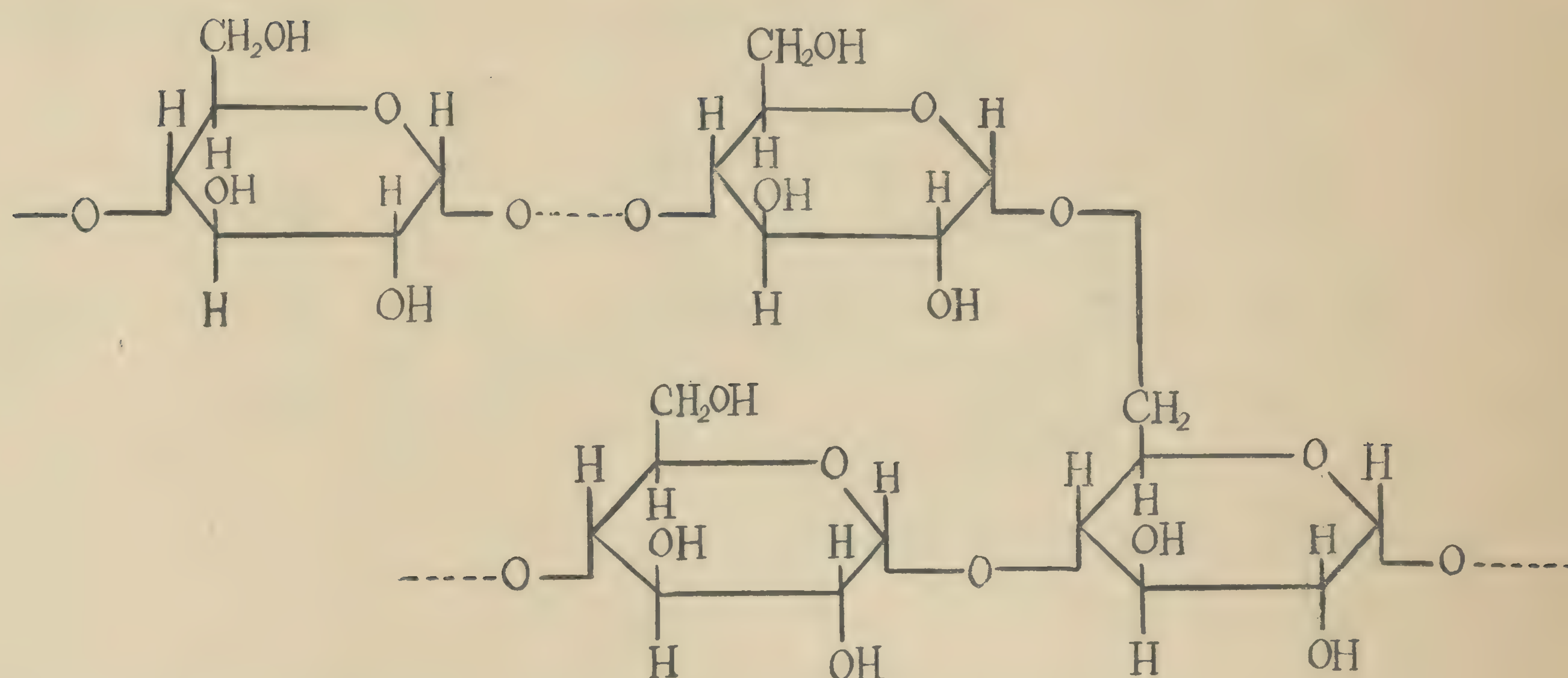
爲 α 型的 Pyranose ring 之 D (+)—Glucose, (1, 4) 結合而成的直鏈分子的成分。



Maltose Unit

※ Amylopectin

爲 Maltose 型的連鎖狀構造，互相結合成週期性的側枝分子的成分，通常爲 (1,6)， 或(1, 3) 結合。



※ 附誌：

J.P. 上有關澱粉的六項規定：

(1) 馬鈴薯澱粉 ***Solanum tuberosum* L.** (球莖)。

(2) 甘藷澱粉 ***Ipomoea batatas* var. *edulis*.** (球根)。

(3) 玉蜀黍澱粉 ***Zea mays*, L.** (種子)。

(4) 米澱粉 ***Oryza sativa* L.** (種子)。

(5) 葛澱粉 ***Pueraria hirsuta* M.** (根)。

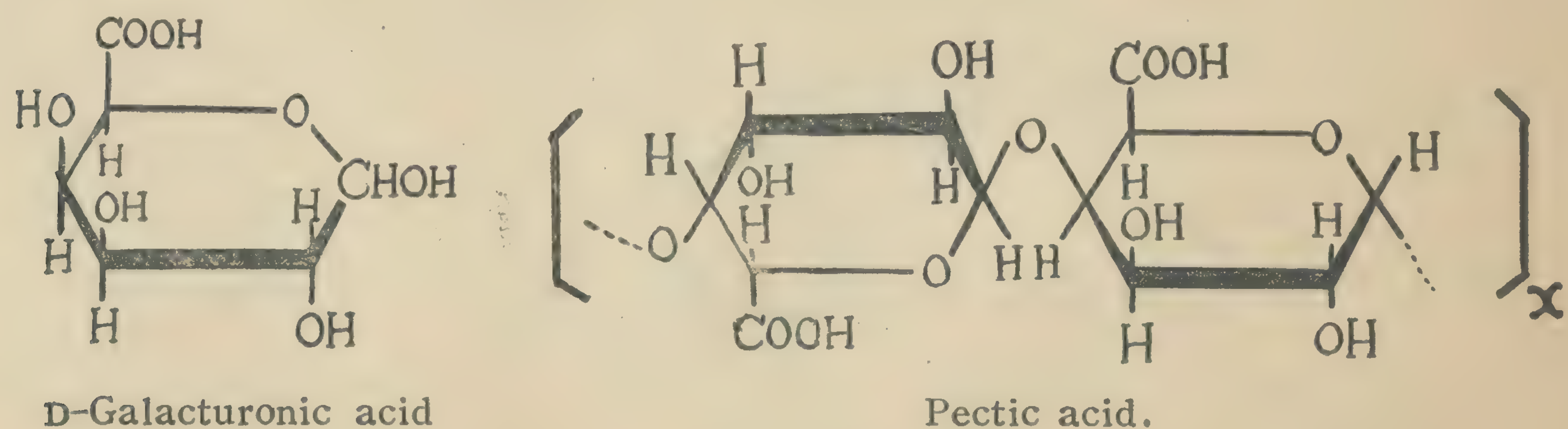
(6) 小麥澱粉 ***Triticum sativum* Lam.** (種子)。

c. Pectins and Pectic acids.

大量含於柑橘類 (*Citrus*) 之果實中，其他植物的根，果實等亦含之，往往成 Calcium salt 或 Magnecium salt 而存在。

它是 Gell 狀的物質，其主體爲 D-Galacturonic acid 以 (α-1,4) 結合成的分子量約 15～30萬之 Polyuronic acid。[1]

其用途，做粘劑，乳化劑等於食品加工及化粧品上，且往往與轉化醣，蔗糖等做果醬的添加劑。



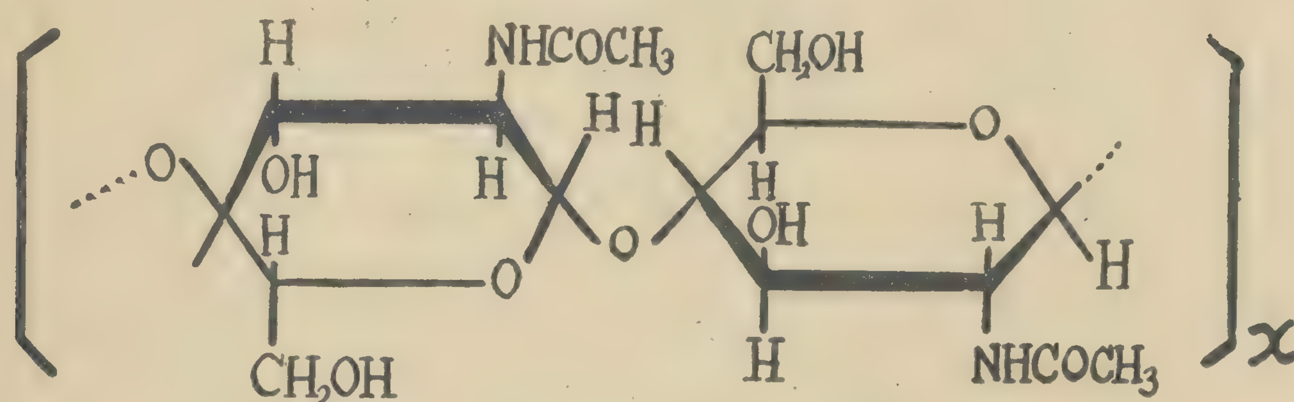
D-Galacturonic acid　　　Pectic acid.

d. Chitin

N-Acetyl-2-glucosamine (*N*-Acetyl-2-amino-2-deoxyglucose)的醣體；昆蟲翅膀的主成分；蝦蟹類的外殼，植物界，菌類的細胞膜等皆含有 Chitin ，但通常與 $CaCO_3$ 及蛋白質共存。

1) 〔Schneider: Ber. **70**, 1611, 1617 (1937)〕。

Chitin 的化學構造，除了它含有Acetyl-amino group, CH_3CONH-，取代第二個碳的 hydroxy group 之外，其他與 Cellulose 者相同。

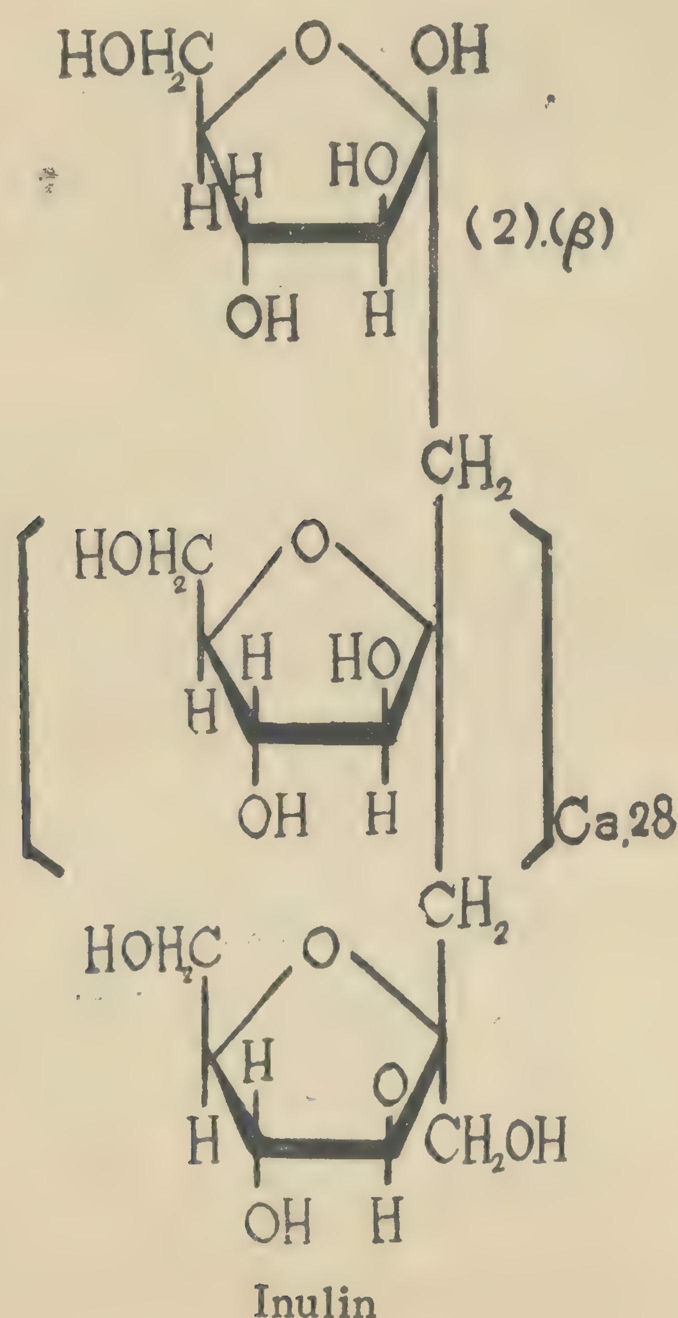


(2) 異系多醣類 (Heteropolysaccharides):

a. Inulin

是一種由 Fructose 結合而成的聚醣體 (Fructosan)；菊科，龍膽科，桔梗科等植物的貯藏物質 Starch 中含有；菊科的 ***Inula heleninm***，蒲公英（***Taraxacum platycarpum*** Dahlst.) 等的根部，在秋期含量達40%。

Inuline 經加水分解後，生成大量的 Fructose 及約 6 %的 Glucose 。大體爲每33分子的 Fructose 與 2 分子的 Glucose 結合而成的。[1]



Inulin

b. Xylan

爲植物木質細胞膜及木材中之成分，含量通常約 2 %，且爲 70～80個 1,4－β－ 結合的 Xylopyranose 連結而成的，不溶於水，但可溶於 Alkali solution 之中。

1) 〔Wohl: B. **23**, 2108 (1890)〕。

※ **Mannan**

是以 (1,4) 結合的 β-D-Mannopyranose 爲單位骨架，在終端 (End group) 或者單一的側鏈上 (Single unit Side Chain) ，接連一些非還原性的 D-Galactose 而成。

象牙海岸的椰子 *Phytelephus macrocarpa* 的胚乳內含量約60%；又Salep (*Orchis genus*) 的塊根，含量約30%；針葉樹材中的含量約10%。

Mannan 不溶於水，可溶於 Alkali solution，加水分解之後，生成 D-Mannose。

※ **Araban, Galactan ：**

含於木材，植物粘液等之中；加水分解後，可得到 L-Arabinose, D-Galactose 等等。

c. Plant Gums and Mucilages :

(a) **Plant Gums**

加水分解後，生成 Pentose, Hexose, Methylpentose 及 Uronic acid :

※ **Acacia** (*Gummi arabicum*)

是阿非利加洲產的豆科 *Acacia* 屬的植物樹幹所滲出的 Gum ；水解後，生成 L-Arabinose, L-Rhamnose, D-Galactose, 及 D-Glucuronic acid 。

此種 Gum 是 Arabic acid 的多醣體，且大部份是 Calcium 及 Magnecium salt 存在。

※ **Tragacantha.**

西亞細亞高原地區所產的豆科 *Astragalus* 屬灌木的髓細胞或莖部創傷流出的粘質化之羊角狀，渦卷狀，板狀的乾燥膠。

※ **Cherry gum**

爲薔薇科 *Rosaceae* (例如 *Prunus cerasus* 等) 植物所含的樹膠成分；加水分解後，可得到 L-Arabinose, D-Xylose, D-Galactose, D-Mannose, D-Glucuronic acid 。

(b) **Mucilages**

※ **黃蜀葵之粘液**

黃蜀葵 *Hibiscus manihot* 的根部所含的多量粘液；爲聚合 L-Rhamnose, D-Galacturonic acid 所成的 Araban, Xylan, Glucosan 之複合多醣體。

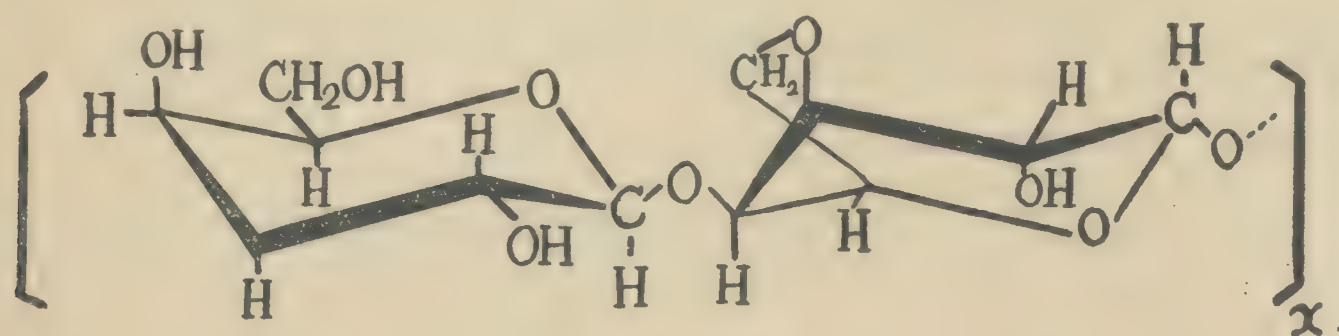
※ **車前子之粘液：**

車前子 *Plantago ovata* 之種子水浸液，在其周圍生成的粘液層；加水分解後可得到D-Glucose, L-Arabinose, D-Xylose, D-Galactose, D-Galacturonic acid 等等。

d.　Agar-agar.

取自於紅藻類（*Rodophyceae*）的重要多醣體。*Gelidium amansii*, *Gracilaria confervoides* 等的水浸液凍結乾燥後，即得寒天（Agar)。

Agar 是 Agarose 及 Agaropectin 的混合體；前者水解後生成 D-Galactose 及 3,6-Anhydro-L-Galactose；而後者水解後生成 D-Glucuronic acid，加入 Sulfuric acid 後，則又生成 D-Galactose 及 3,6-Anhydro-L-Galactose。



Agarose

2 ——— 3 D-Galactose β ——— 4 3,6-Anhydro-L-galactose 2 ——— 3

e.　Alginic acid

爲褐藻類（*Laminariaceae*）細胞膜之膠質成分，是 β-D-Mannuronic acid 的長鏈結合體，含多數的 −COOH 基；可當爲乳化劑，接着劑、化粧品及塗料等用。

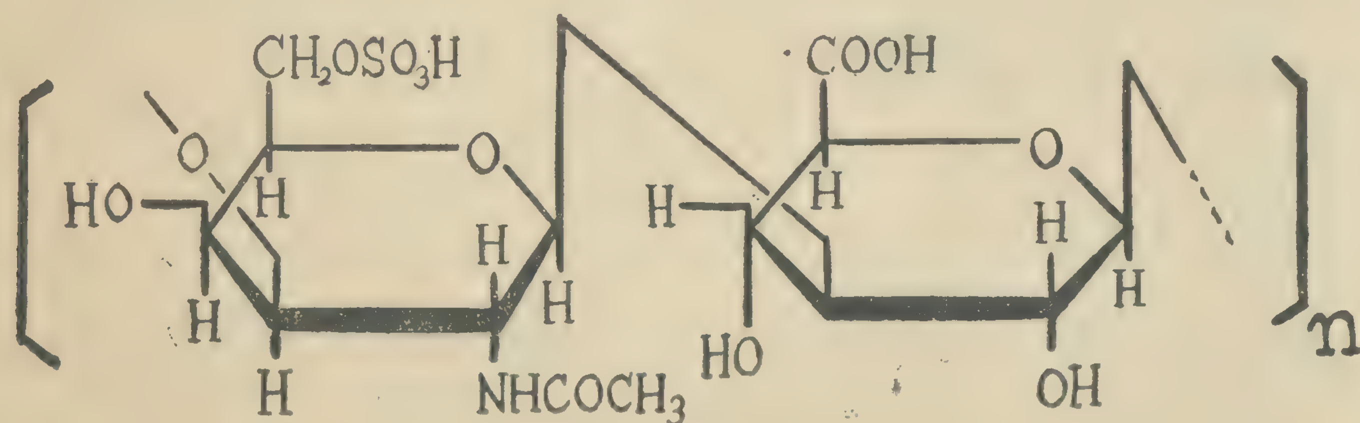
f.　Hyaluronic acid.

N-Acetyl-D-glucosamine 及 D-Glucuronic acid 結合而成的多醣體，被 Hyaluronidase 分解後可分別得到上列兩者。[1]

又 Hyaluronidase 可由動物的臍帶中分離，應用於皮下注射後，有增進對藥品的擴散及吸收之功。[2]

g.　Chondroitin sulfuric acid.

於動物軟骨中與 Collagen 共存，加水分解後，可生成 2-Amino-2-deoxy-D-galactose, D-Glucuronic acid, Acetic acid, 及 Sulfuric acid。其化學構造，約由六十分子的※所構成：



---

1) 〔Meyer, Fischer: Helv. 34, 930 (1951)〕。
2) 〔平野：JOC 27, 395 (1962); 小野、平野：化領 16,937 (1962)〕。

第十章 配 醣 體[1)]
Glycosides

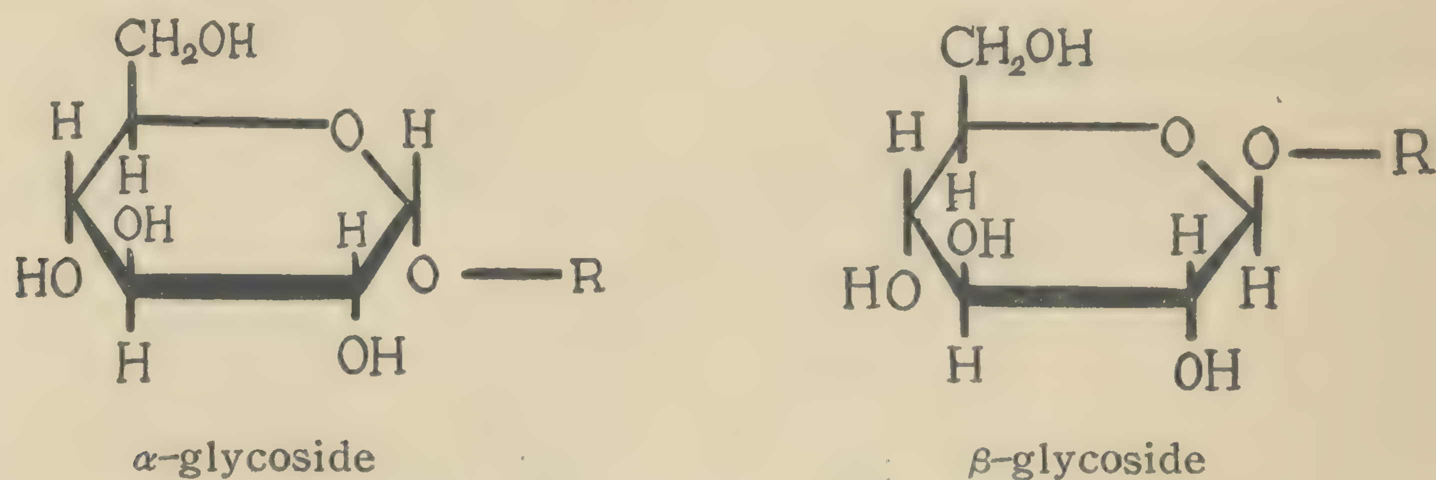
配醣體是含有 Hydroxyl group 的化合物，其 Hydroxyl group 與醣類中之 Hemiacetal (Lactol) hydroxyl group, 做 Ether linkage 所成之化合物，廣佈於植物界。

配醣體易與酵素或酸起加水分解，生成糖和非醣體 (Aglycon) 兩部份。

自然界中，與 Aglycon 結合之 Sugar，通常爲 Glucose，其他如 Fructose, Rhamnose, Glucuronic acid 等較少；與 Glucose 等糖結合而成的配醣體，分別命名爲 Glucoside, Fructoside, Rhamnoside, Glucuronide 等，總稱爲 Glycoside。

配醣體有結晶形的，亦有非結晶態的，通常易溶於水，酒精及其他的有機溶劑，但難溶於 Ether, Chloroform, Benzene 等。其水溶液，通常以左旋性者較多。

由於醣體中， Hemiacetal hydroxyl group 配置方向的不同，分爲 α-type 及 β-type，因此，Glycosides 亦分成 α, β 兩種 type；且可分別被 α-glycosidase (Maltase, Invertase) 及 β-glycosidase (Emulsin) 分解；而自然界中之 Glycosides，往往以 β-form 較多。



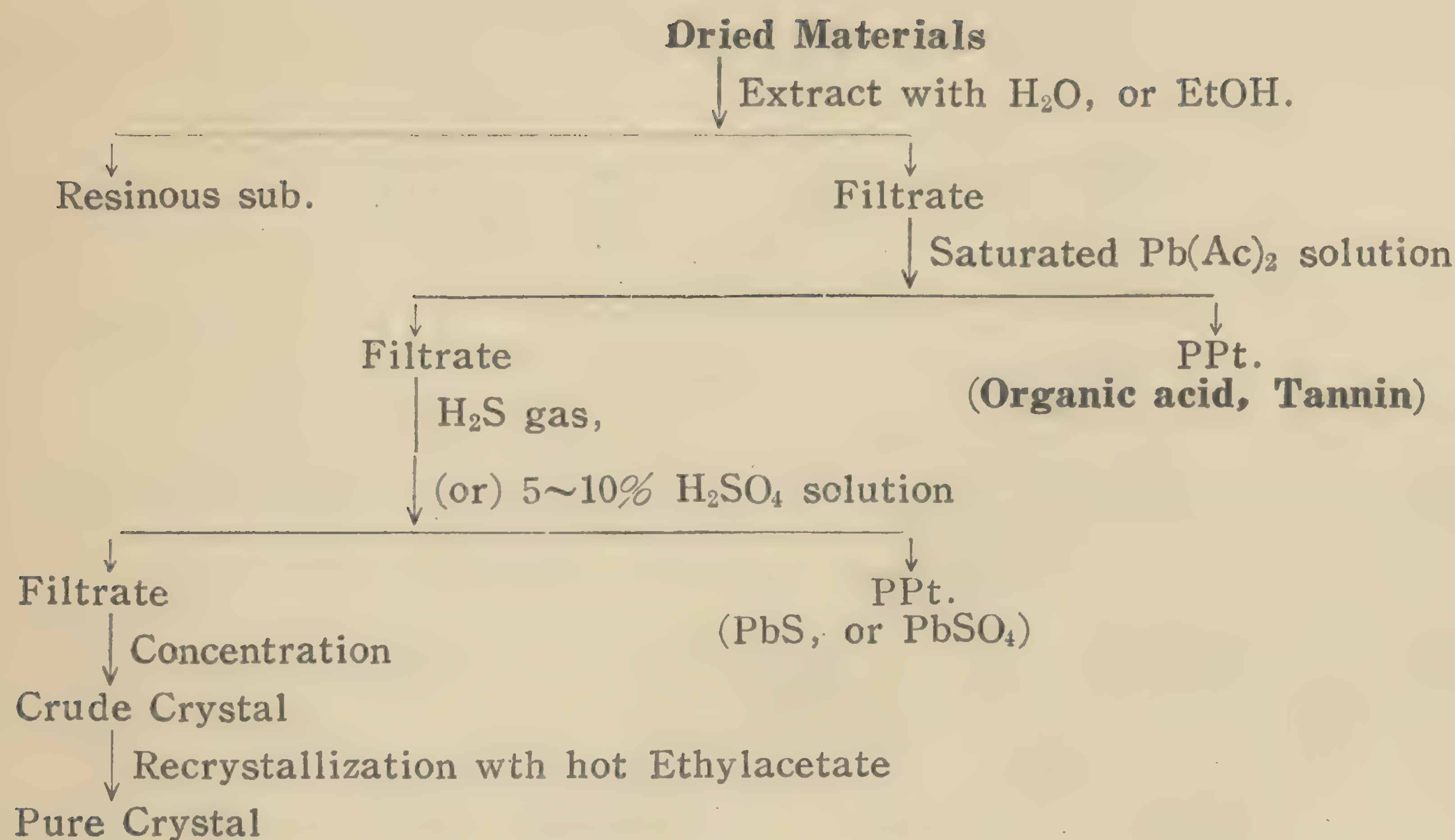
α-glycoside　　β-glycoside

※ 〔抽取法〕[2)]

欲抽取配醣體之前，必先防止酵素的分解；爲抑制酵素的活性，通常可將新鮮細切後之植物，投入熱 Alcohol 中煮沸，或加熱，或與 Ammonium sulfide 混合。

---

1) 〔Klein: Ⅲ, 807 (1930); P.T. : Ⅱ, 295; Ⅲ, 549 (1955)〕。
2) 〔Stoll. Seebeck: Helv. **31**, 1432 (1948); Kuhn, Löw: Ber. **77**, 196 (1944); Stoll, Kreis: Helv. **34**, 1431 (1951)〕。



1. 醇 配 醣 體
Alcoholic glycosides

(1) 十六醇苷 Cetylglucoside:

$C_{16}H_{33}OC_6H_{11}O_5$，含於 *Sarsa root* 中。

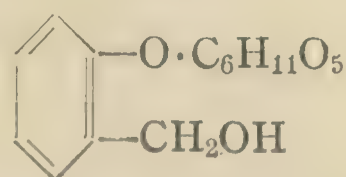
(2) 牻牛兒苗酯苷 Geranyl-glucoside:

$C_{10}H_{17}OC_6H_{11}O_5$，mp. 85°C，取之於 *Geranium odoratissimum*（香天竺葵）全草，酵素分解後，生成 Geraniol 及 Glucose 。

2. 酚 配 醣 體
Phenolic glycosides

(1) 柳苷 Salicin 〔Saligenin (*o*-Oxy-benzylalcohol)+Glucose〕:

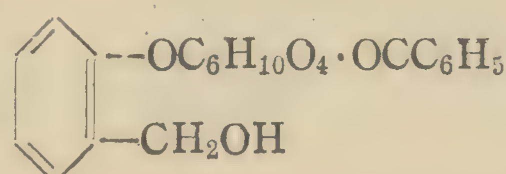
$C_{13}H_{18}O_7$，mp. 199°~202°C，〔α〕$_D^{25}$ −62°，針狀晶，屬於楊柳科(*Salicaceac*)，柳屬 (*Salix genus*) 之葉、花、樹皮的成分；楊屬 (*Populus genus*) 之樹皮的成分；華比檉柳 *Tamarix juniperina* 中。



(2) 白楊苷 Populin (Benzoxyl−salicin):

$C_{20}H_{22}O_8$，$2H_2O$，mp. 182°C (Anhydrate)；〔α〕$_D^{20}$ −20 (Pyridine) Populin 被 Alkali solution 作用，則生成 Salicin 及 Benzoic acid；被 TAKA-diastase 作用，則分解生成 Saligenin 及 6-Benzoyl glucose 。

Populin 是一種甜味的針狀結晶，廣佈於楊屬植物的樹皮，葉，芽；及柳屬植物之中。例如黑楊 *Populus nigra* 。



(3) 雲杉苷 Picein (Salinigrin):

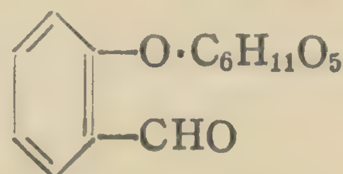
p-Hydroxyacetophenone glucoside, $C_{14}H_{18}O_7 \cdot H_2O$，mp. 225°C，亦爲酸或 Emulsin所分解。

分佈於柳屬植物，例如雙色立柳 *Salix discolor,* 及 *Salix glauca*；又如松屬 (*Picea genus*) 之 *picea excelsa* 之葉及嫩芽中。[1]



(4) 笑靨素 Spiraein (Salicylaldehyde):

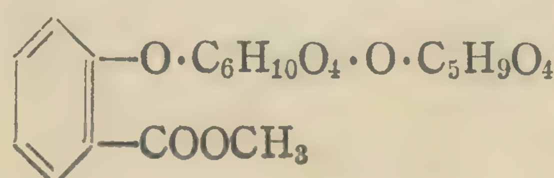
薔薇科 *Rosaceae* 之 *Spiraera* (笑靨花) 的莖及根部。



(5) 冬綠素 Gaultherin (Monotropitin):

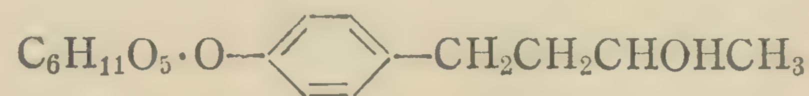
$C_{19}H_{26}O_{12}$; mp. 180°C ; $[\alpha]_D^{20}$ −58° (C=2)；爲無臭之針晶。

冬綠樹 *Gaultheria procumbens*，白玉樹 *Gaultheria Miqueliana* ，青樺樹 *Betula lenta* (北美產) ，及笑靨花 *Spiraea* 等之樹皮。



(6) 石楠素 Rododendrin:

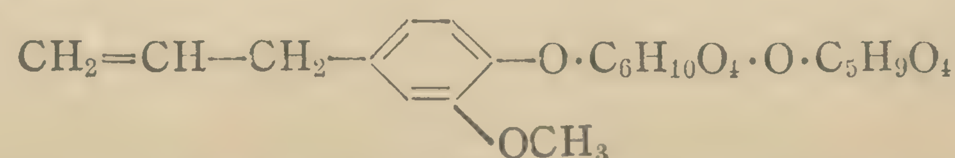
石楠 *Rhododendron Metternichii* 之葉，北美產白樺 *Betula Tauschu* 之樹皮中。



(7) 水楊梅苷 Gein (Eugenol + Vicianose):

$C_{21}H_{30}O_{11} \cdot H_2O$；mp. 147°C；$[\alpha]_D^{20}$ −54°；爲針狀結晶。

水楊梅 *Geum japonicum* 及 *Geum urbanum* 中含有。又 Vicianose 爲 Glucose 及 Arabinose 之結合體。



1) 〔刈米、田中、有吉：藥誌，62, 514 (1942)〕。

(8) 楊梅苷 Arbutin:

$C_{12}H_{16}O_7 \cdot H_2O$；mp. 165°C ；$[\alpha]_D^{25}$ −64°；爲苦味針狀結晶。

Arbutin 被鑛酸或 Emulsin 作用而分解生成Hydroquinone 及Glucose，又Hydroquinone 可做爲利尿劑，及防腐劑用。

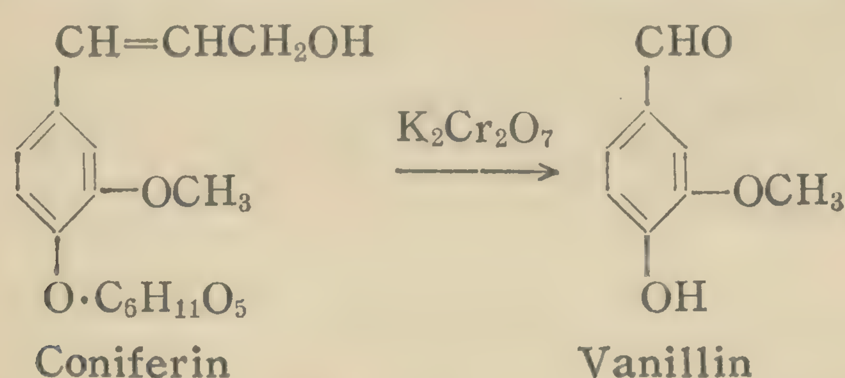
越橘 *Vaccinium Vitis-Idaea* (Cow berry)；熊果 (*Aretostaphylos Uva-Ursi* (*Ericaceae* 石楠科) 之葉；梨 *Pyrus pyrifolia* var. *culta.* 等。



(9) 松苷 Coniferin:

$C_{16}H_{22}O_8 \cdot 2H_2O$；mp. 186°C (Anhydrate)；$[\alpha]_D^{20}$ −68° (C=0.5)。

Coniferin 被 $K_2Cr_2O_7$ 和 H_2SO_4 作用，則分解生成 Vanillin。



Coniferin Vanillin

Coniferin 廣佈於松柏科 (*Pinaceae* and *Cupressaceae*) 松柏類 (毬果類) *Coniferae* 心材的特有成分；故對木化反應 (Lignification) 呈陽性反應。

Coniferin + Phloroglucinol hydrochloride ---→ Red.

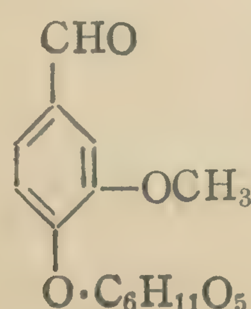
Coniferin + Phenol hydrochloride ⟶ Blue.

Coniferin + Aniline hydrochloride ⟶ Yellow.

又甜蕘 *Asparagus officinalis* 中亦含有。

(10) 香莢蘭苷 Gluco-vanillin:

$C_{14}H_{18}O_8 \cdot 2H_2O$；mp. 190°C (Anhydrate)；$[\alpha]_D^{20}$ −89°；被酸或 Emulsin 作用，則分解生成 Vanillin 及 Glucose。Gluco-vanillin 爲苦味針狀結晶，於燕麥 *Avena sativa* 的果實或根部，*Vanilla planifolia* 果實中，皆含有它；又由 Coniferin 被 CrO_3 氧化，亦可生成 Gluco-vanillin 。

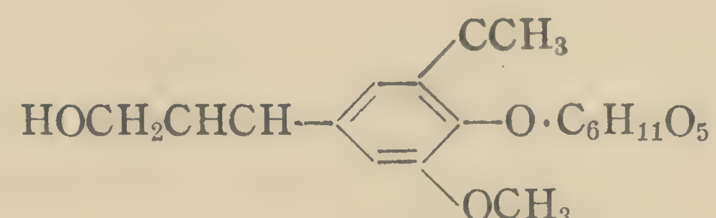


(11) Syringin:

$C_{17}H_{24}O_9 \cdot H_2O$；mp. 192°C；$[\alpha]_D^{25}$ −17.1°；Syringin 爲 Methoxyconiferylalcohol

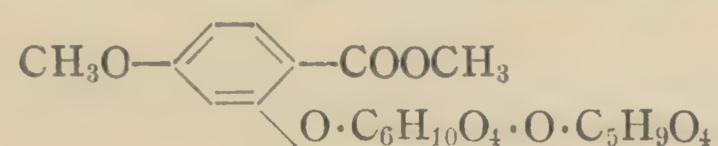
及 Glucose 的配醣體，故分解後，會生成上列兩物。

在 *Syringa vulgaris* (Lilac)； *Fraxinus vurecunda*，及女貞 *Ligustrum japonicum* 的樹皮中。[1]



(12) 西洋櫻草苷 Primeverin：

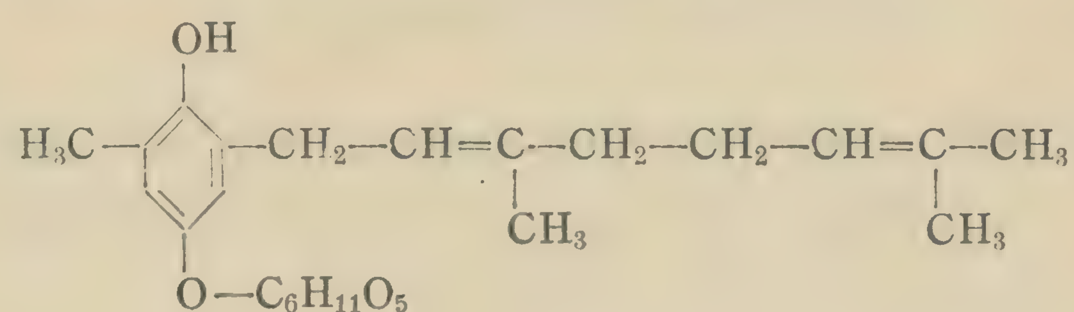
$C_{20}H_{28}O_{13}$；mp. 204°C；西洋櫻草 *Primula officinalis* 之根部中含有此成分。



(13) 鹿蹄草苷 Pirolatin：

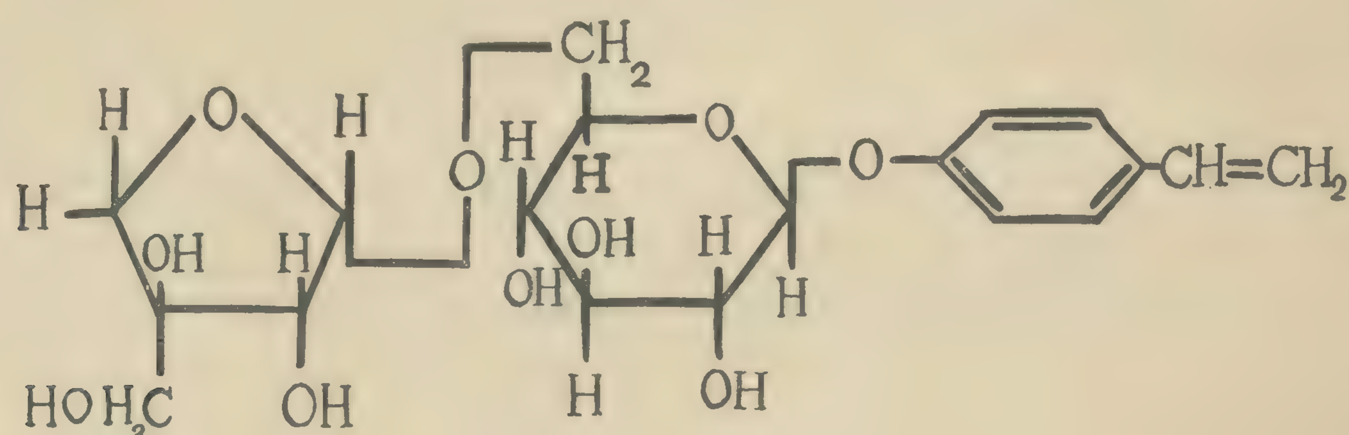
$C_{23}H_{34}O_7 \cdot H_2O$

鹿蹄草 *Pyrola japonica* (*Pyrolaceae*) 之全草成分。[2]



(14) Furcatin〔*p*-Vinylphenol-D-apio (D or L) furanosyl-1.6-β-D-glucopyranoside〕：

Viburum furcatum 中[3]



3. 樹 脂 配 醣 體

Resinous glycosides

牽牛子， Jalapa 等中，含有樹脂狀物，由此物可得到無晶形粉末狀，易溶於 Alcohol，不

1) 〔嶋田：藥誌，**72**，67 (1952)〕。
2) 〔富田、森口、稻葉、中川：藥誌，**72**, 223, 228, 731 (1952); Inoue: Pharm. Bull. 2, 359 (1954)〕。
3) 〔Hattori, Imaseki: JACS. 81, 4424 (1959)〕。

溶於 Water, Ether，及其他有機溶媒之 Resinous glycosides 。

此種配醣體的 Aglycon，通常爲 Hydroxyfatty acid；可做緩瀉劑用。

(1) 牽牛子苷 Pharbitin:

$C_{54}H_{96}O_{27}$；mp. 134～150°C (decomp.)；$[\alpha]_D^{17}$ −43.54°；爲牽牛子 *Pharbitis Nil* 種子中之配醣體成分。[1]

(2) 藥喇叭苷 Convolvulin:

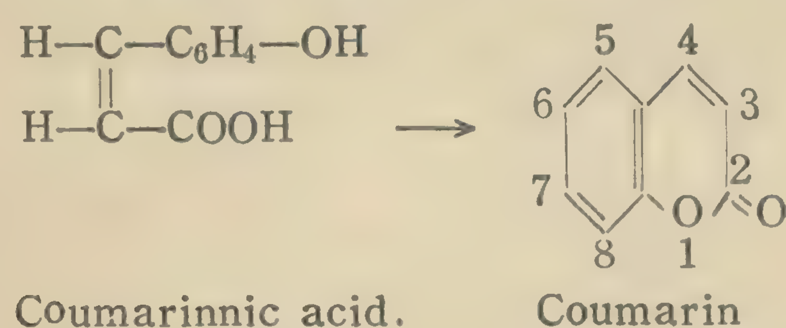
爲藥喇叭 *Ipomea purga* (Jalapa) 根部的配醣體成分。[2]

(3) Jalapin:

爲 *Ipomea orizabensis* (Orizaba) 根中的配醣體成分。

4. 香豆素配醣體
Coumarin glycosides

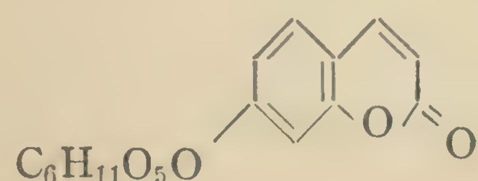
香豆素是 Coumarinic acid (cis-*o*-Hydroxycinnamic acid) 之 Lactone 的結合體，其上的 Hydroxy group (−OH) 與 Glycosides 互相取代而成的化學物，即香豆素配醣體 Coumarin glycosides 。醣體往往結合在3,4,5,6位之 −OH group 上。



Coumarinnic acid.　　Coumarin

(1) 茵芋苷 Skimmin:

$C_{15}H_{16}O_8 \cdot H_2O$；mp. 221°C (Anhydrate)；$[\alpha]_D^{18}$ −80°；爲針狀結晶；其 Aglycon 爲 Skimmetin (Umbelliferone)，結合的 Sugar 爲 Glucose 。



是茵芋 *Skimmia japonica* 樹皮的配醣體成分。

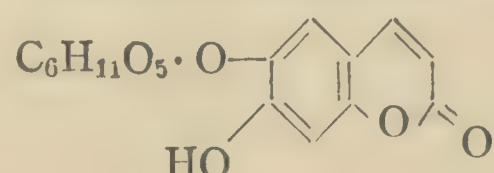
(2) Esculin (Aesculin):

$C_{15}H_{16}O_9 \cdot 2H_2O$；mp. 160°C 及 205°C (Anhydrate)；$[\alpha]_D^{20}$ −38° (Pyridine)；爲針狀結晶。

1) 〔朝比奈他：藥誌，**39**, 821 (1919); **42**, 1 (1922); **45**, 515 (1925)〕。
2) 〔川崎：藥誌，**70**, 485 (1950); **71**, 1065 (1951)〕。

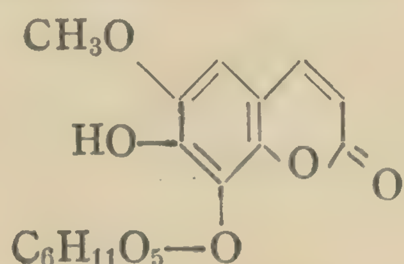
其 Aglycon 爲 Esculetin (6,7-Dihydroxycoumarin)， Sugar 爲 Glucose。

Esculin 存在於 *Aesculus hippocastanum.*[1] 及秦皮 *Fraxinus Sieboldiana*[2]



(3) 秦皮苷 Fraxin:

$C_{16}H_{18}O_{10}\cdot 3H_2O$；mp. 205°C (Anhydrate)；爲淡黃色針狀結晶；其 Aglycon 爲 Fraxetin (7,8-Dihydroxy-6-methoxycoumarin)， Sugar 爲 Glucose 。

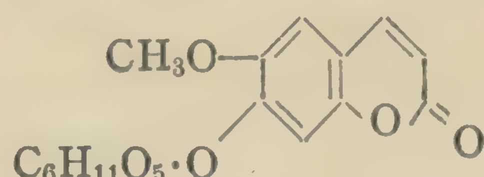


又 Fraxin 存在於 *Fraxinus excelsior, Fraxinus ornus*[3] ，及七葉樹 *Aesculus turbinata* 中。[4]

(4) 莨菪苷 Scopolin (Methylesculin):

$C_{16}H_{18}O_9$；mp. 218°C；爲針狀結晶；其 Aglycon 爲 Scopoletin (7-Hydroxy-6-methoxycoumarin)， Sugar 爲 Glucose 。

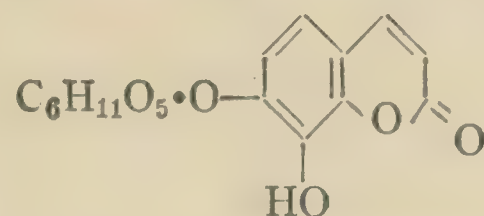
存在於莨菪 *Scopolia japonica* 根莖，及 *Atropa belladonna* 全株。



(5) 白瑞香苷 Daphnin:

$C_{15}H_{16}O_9\cdot H_2O$；mp. 224°C (Anhydrate)；爲柱狀結晶；其 Aglycon 爲 Daphnetin (7,8-Dihydroxycoumarin), Sugar 爲 Glucose。

存在於白瑞香皮 *Daphne mezereum* ，及沈香 *Daphne odorata* 樹皮中。[5]



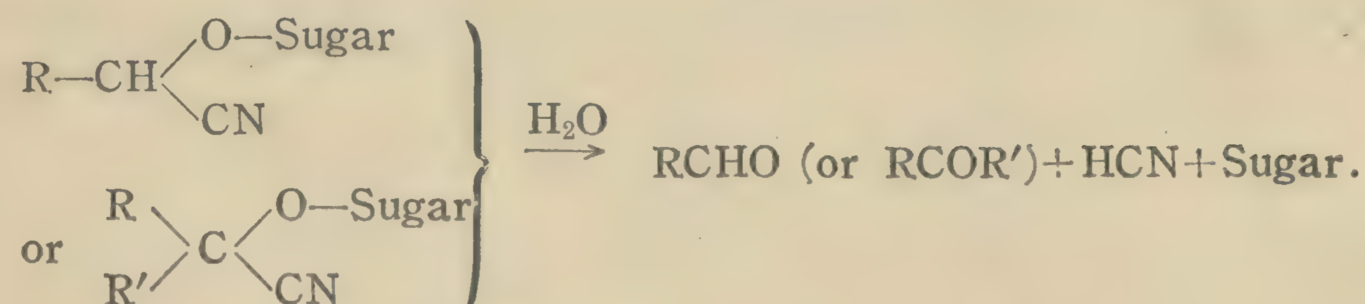
5. 睛 配 醣 體[6]
Nitrile glycosides

爲 Aldehyde 或 Ketone 之 Cyanhydrin glycosides ，含有 −CN 基。

---

1) 〔Jonas: Ann. **15**, 266 (1835); Pechmann: Ber. **34**, 426 (1901)〕。
2) 〔嶋田：藥誌，**58**, 636 (1938); **60**, 50 (1940); **72**, 64 (1951)〕。
3) 〔Wessely: Ber. **62B**, 120 (1929)〕。
4) 〔嶋田：藥誌，**57**, 618 (1937); **72**, 61 (1952)〕。
5) 〔服部：藥誌，**50**, 539 (1930)〕。
6) 〔Klein: III. 1018 (1932)〕。

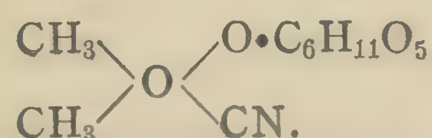
藉着酸或酵素的作用，加水分解而生成 Aldehyde, Ketone, HCN, 及 Sugar；因產生 HCN，故有毒。



腈配醣體通常易溶於 Water, Alcohol；可溶於 Ethylacetate；不溶於 Ether, Petr. ether。

(1) 亞麻仁苷 Linamarin (Phaseolunatin):

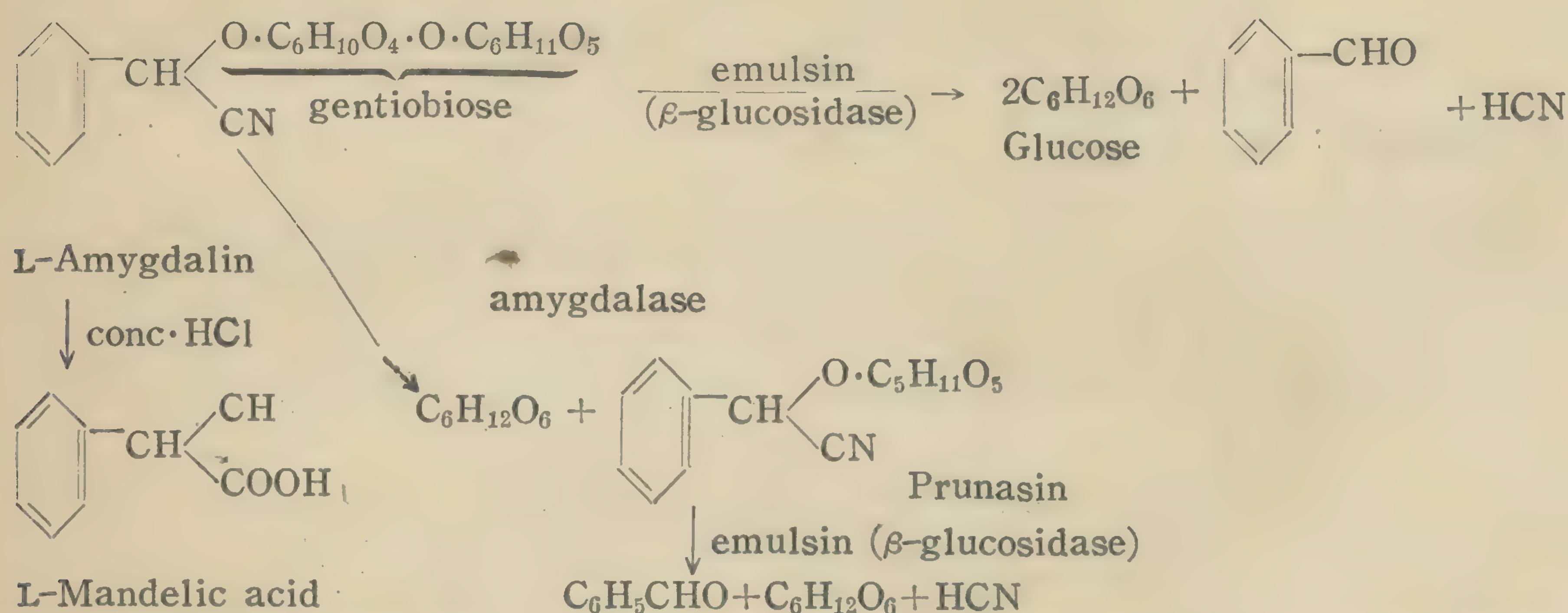
$C_{10}H_{17}NO_6$；mp. 143°C；爲苦味針狀結晶；被稀酸酵素分解後，生成 Acetone, HCN, 及 Glucose。



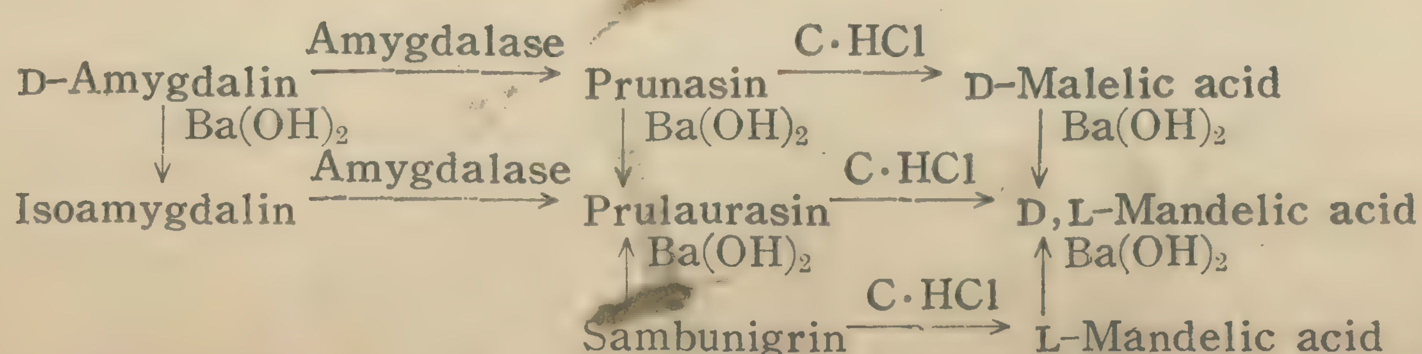
存在於亞麻 *Linum usitatissimum*，五色豆 *Phaseolus lunatus, Hevea brasiliensis* 等種子，樹薯 *Manihot utilissima* 之根，唐松草 *Thalictrum aquileqifolium* 全草中。

(2) 苦杏仁苷 Amygdalin (*d*-Mandelonitrile gentiobioside):

$C_{20}H_{27}NO_{11}\cdot 3H_2O$；mp. 200°C 及 220°C (Anhydrate)；$[\alpha]^D$ −42° (H_2O)；爲柱狀結晶。



Amygdalin 存在於苦扁桃 *Prunus amygdalus* var. *amara* (Bitter almond) 之種子，杏仁 *Prunus Anzu*，桃仁 *Prunus Persica*，梅仁 *Prunus mume*，枇杷 *Eriobotrya japonica*，巴旦杏 *Prunus Amygdalis, Prunus armeniaca* (*Apricot Kernel*，杏之一種) 等植物體中。[1]

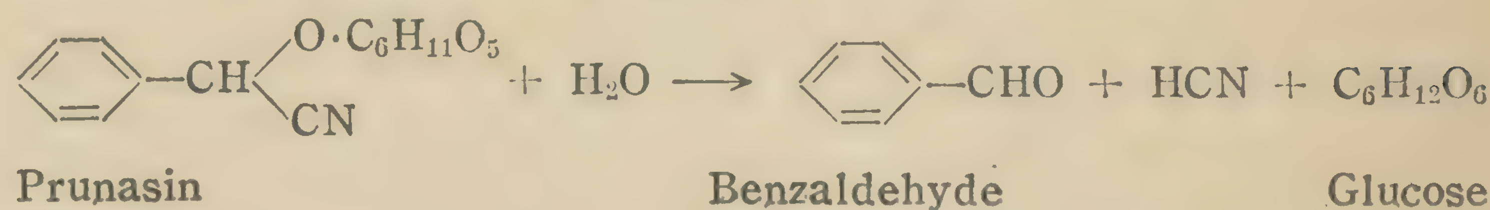


1) [Liebig, Wöhler: Ann **24**, 46; **25**. 175 (1838)]。

(3) 大葉櫻苷 Prunasin (*d*-Mandelonitrile glucoside):

$C_{14}H_{17}NO_6$；mp. 147°～150°C；〔α〕$_D$ −27°。

爲大葉櫻 *Prunus dippeliana, Prunus seratina* 的配醣體成分。[1]



(4) Prulaurasin (*dl*-Mandelonitril glucoside):

mp. 122°C；〔α〕$_D$ −53.06°

存在於 *Prunus laurocerasus* 之葉。[2]

(5) 西洋接骨木苷 Sambunigrin (*l*-Mandelonitrile glucoside):[3]

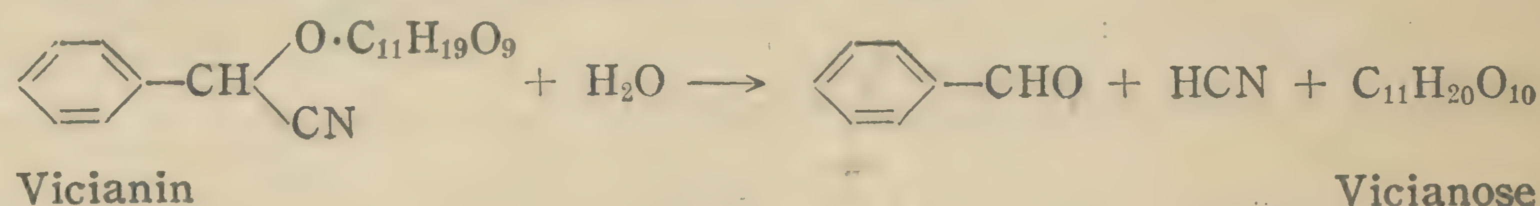
mp. 152°C；〔α〕$_D$ 76.3°

爲西洋接骨木 *Sambucus nigra* 之花，紅醋栗 *Ribes rubra* 之葉中的配醣體成分。

(6) 野碗豆苷 Vicianin:

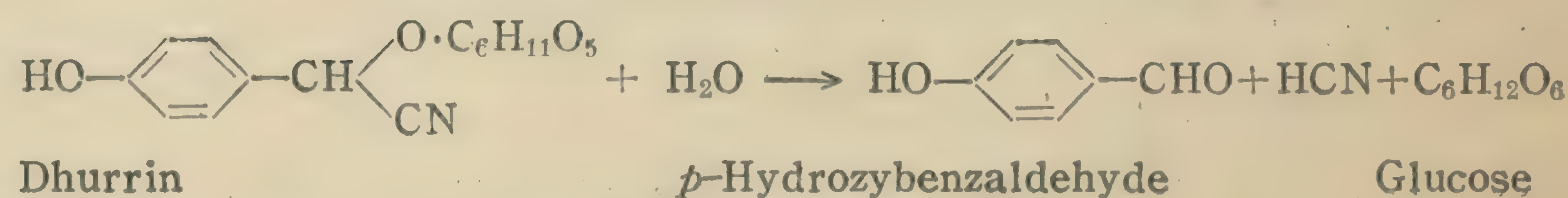
$C_{19}H_{25}NO_{10} \cdot H_2O$；mp. 186°；爲針狀結晶；被 Vicianase 分解後，生成 Benzaldehyde, HCN, 及 Vicianose (L-Arabinosido-D-glucose)。

存在於野碗豆 *Vicia sativa* 及 *Vicia angustifolia* 之種子。



(7) Dhurrin:

$C_{14}H_{17}NO_7 \cdot H_2O$；mp. 200°C 被 emulsin 分解後，產生 *p*-Hydroxybenzaldehyde, HCN, 及 Glucose。



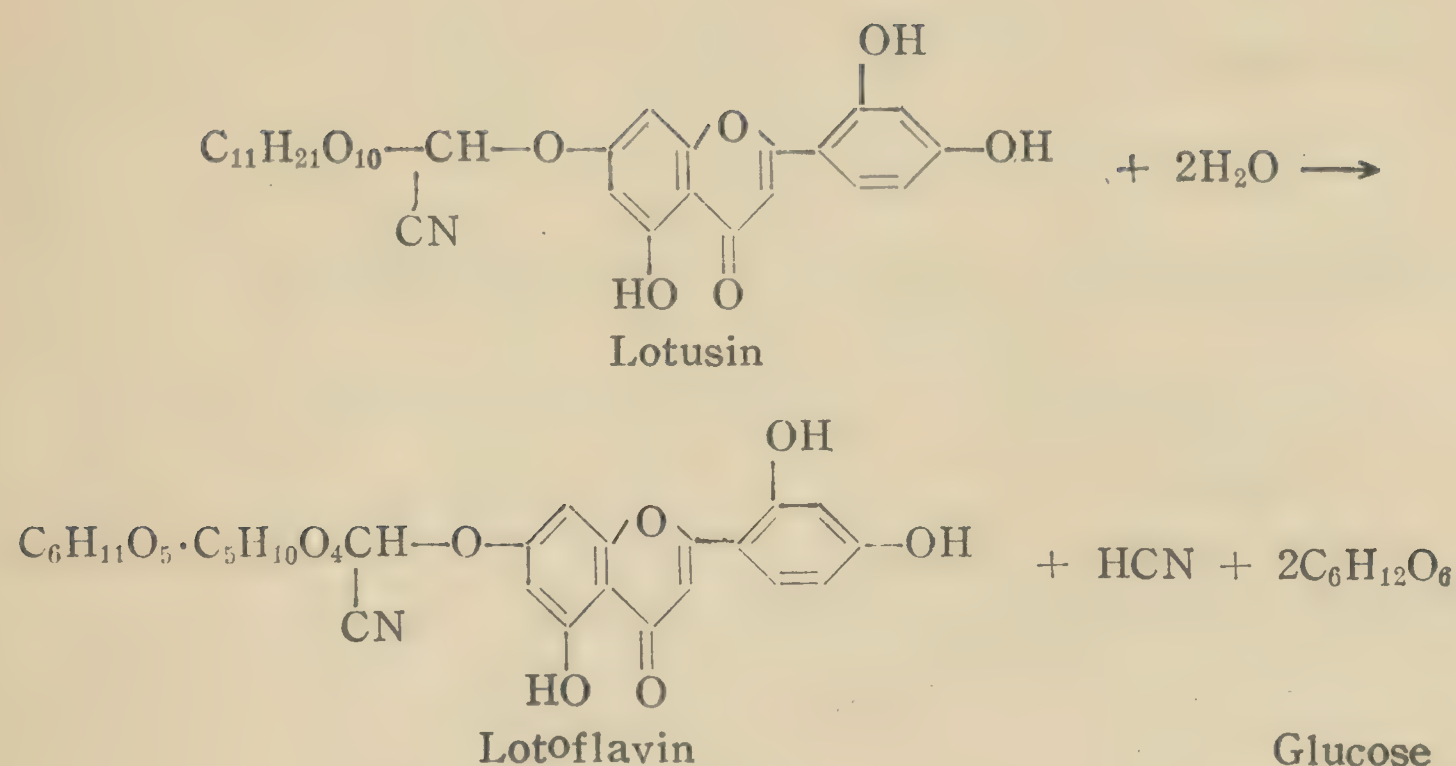
存在於埃及產的蜀黍 *Sorghum vulgare* (Dhurra) 之果實在。

(8) Lotusin:

$C_{28}H_{31}NO_{16}$；mp. 300°以上；淡黃色結晶；是含有睛酸的唯一之 Flavone glycoside；含於北美產豆科植物 *Lotus arabicus* 之全草中。

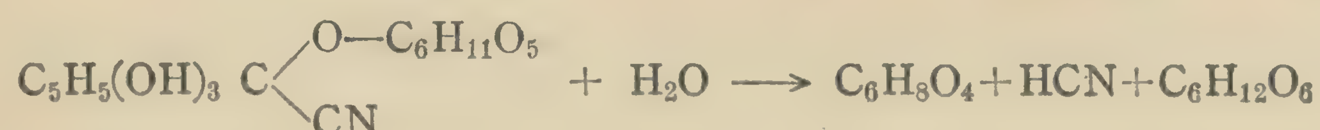
---

1) 〔P.T. II, 304 (1955)〕:
2) 〔Herissey: J. Pharm. Chem. et Chim. **23**, (1906); Arch Pharm. **245**, 463 (1907)〕。
3) 〔Bourquelot: J. Pharm et Chim. **22**, 219 (1905)〕



(9) Gynocardin:

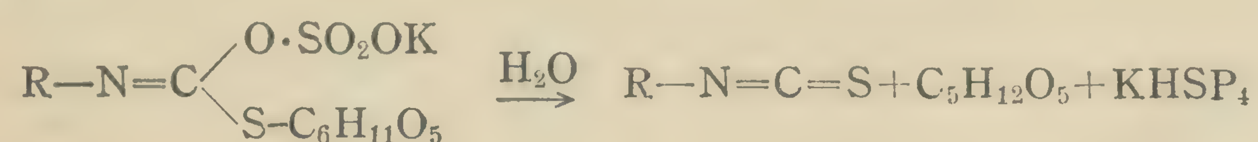
$C_{13}H_{19}O_9$；mp. 163°C 含於 *Gynocardia odorata* 種子，及 *Pangium edule* 等。



6. 芥子油配醣體
Mustard oil glycosides

是 Alkylimide-thiocarboxylic acid ($R-N=C<^{OH}_{SH}$) 的配醣體，廣含於十字花科 *Cruciferae*，木犀草科 *Resedaceae*，金蓮花科 *Tropaeolaceae*，及 *Moringaceae*。

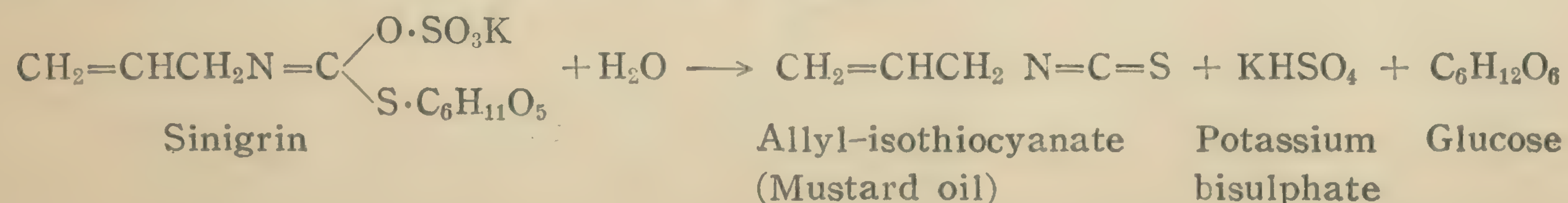
酵素 Myrosin 起加水分解，產生刺激性的 Alkyl-isothiocyanate ($R-N=C=S$)；被 K-methylate 分解，產生 Glucose 與 $-SH$ 基結合之 Thioglucose。



(1) 黑芥子苷 Sinigrin (Potassium myronate):

$C_{10}H_{16}NO_9S_2K \cdot H_2O$；mp. 129°C。

為芥子 *Brassica juncea*，黑芥子 *Brassica nigra* 之種子，山萮菜 *Wasabia wasabi*[1]，*Cochlearia armosacia* (山萮菜之一種) 的配醣體成分。



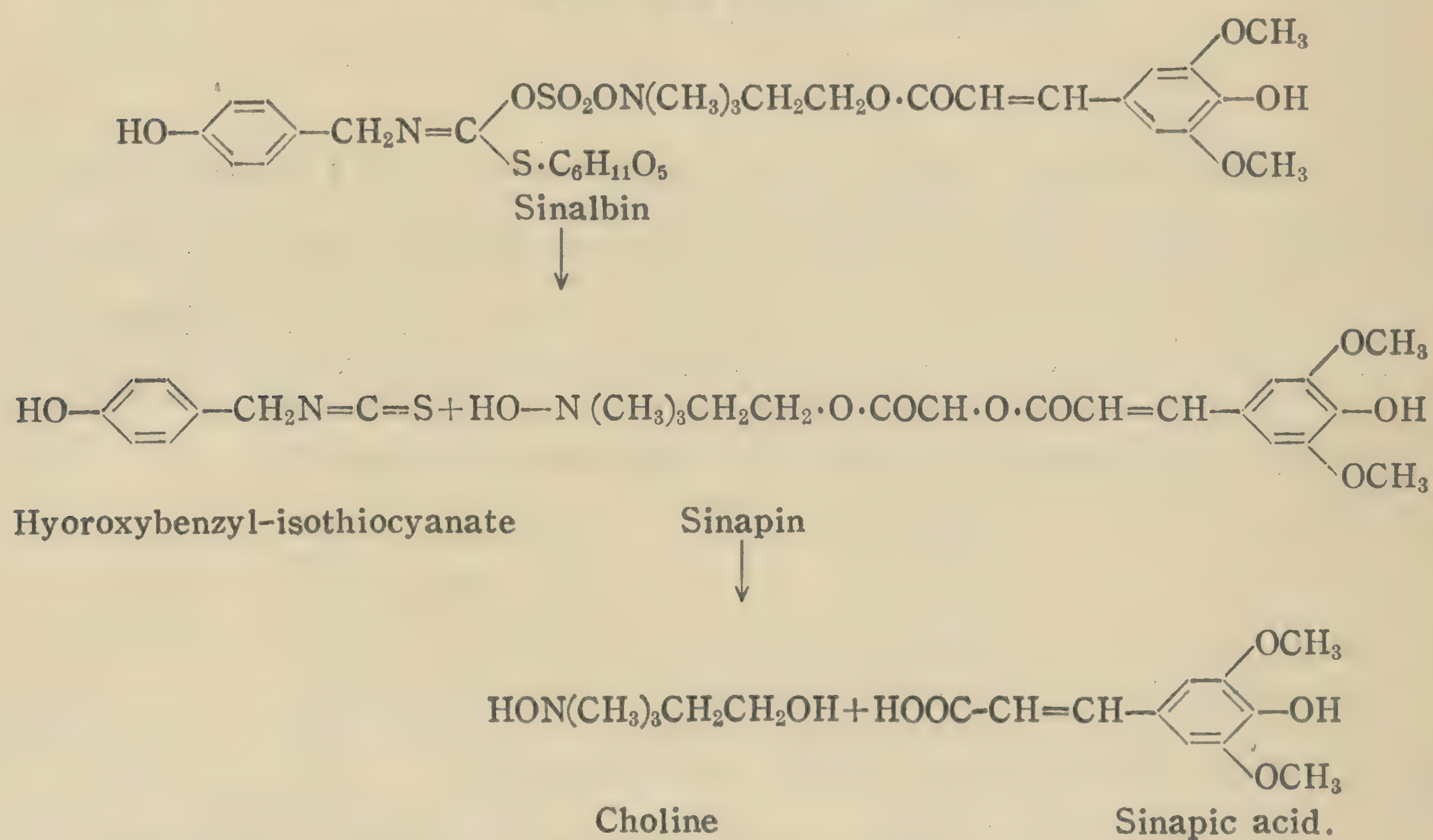
所生成之 Mustard oil (bp. 150°)，為強烈刺激性的醬油防腐劑，刺戟劑等用途。[2]

1) [Stoll, Seebeck: H. **31**, 1432 (1948)]
2) [Gadamer: Ar. Ph. **235**, 44 (1897); Stoll: Helv. **31**, 1432 (1948)]。

(2) 白芥子苷 Sinalbin:

$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$; mp. 140°C。

為白芥子 *Sinapis alba* 種子的配醣體成分，其分解酵素為 Myrosin。

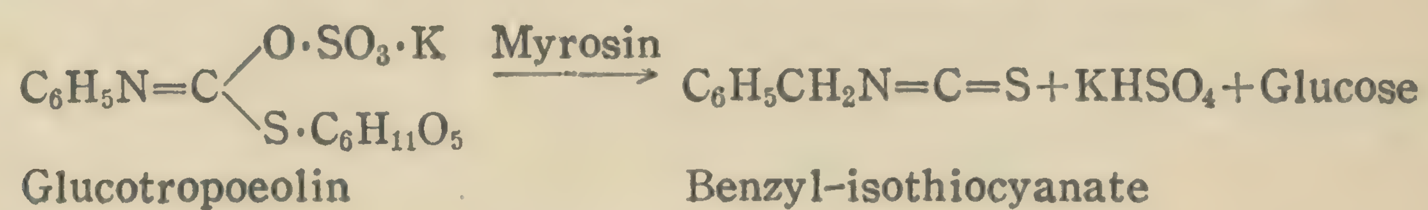


此處所生成之 Sinalbin mustard oil 其刺戟性較 Allyl mustard oil 弱。

(3) 金蓮花苷 Glucotropaeolin:

$C_{14}H_{18}O_9NS_2K$。

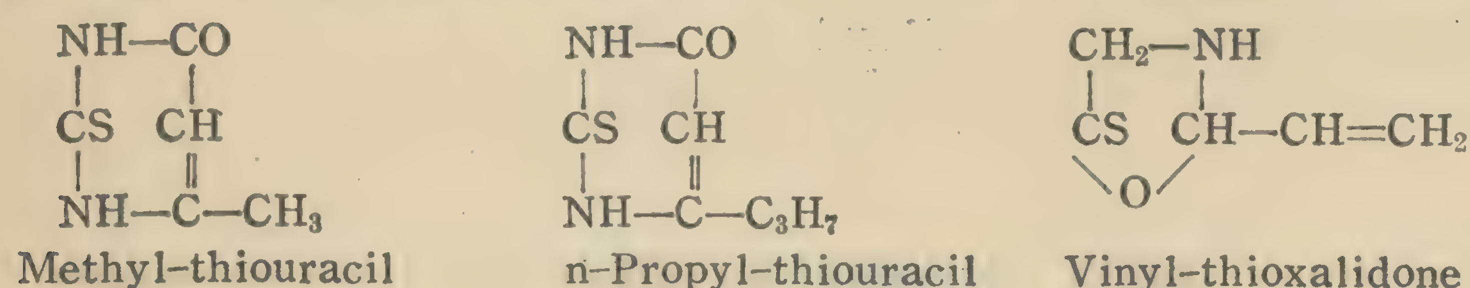
含於金蓮花 *Tropaeolum majus* 種子， *Lepidium sativum* 全草中。



第十一章 含硫化合物
Sulphur Compounds

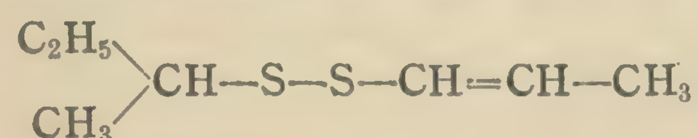
含硫(S)植物成分散見於各科屬中，然以十字花科 *Cruciferae*，百合科 *Liliaceae* 爲最多。

a. Astwood 等發現，多數的 Thio-uracil derivatives，對甲狀腺有抗衡作用 (Antityroid effect)，副作用亦少； Methylthiouracil 及 Propylthiouracil 仍常用於甲狀腺機能亢進症 Hyperthyroidism (Basedow's disease 等) 的治療上； Astwood 更由 Cabbage，花椰菜等植物體中，分離出富强烈抗甲狀腺作用之 **Vinyl-thioxalidone**。[1)]



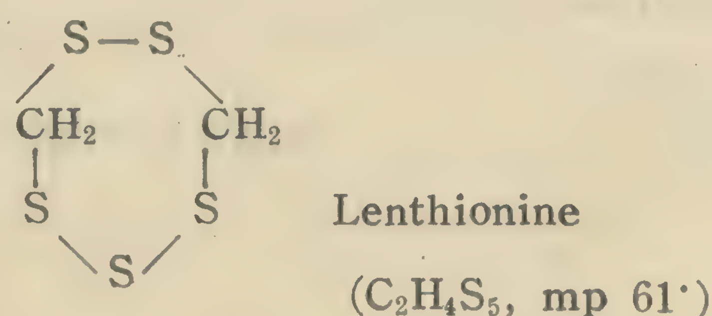
Vinyl-thioxalidone 的融點爲 50°C，$[\alpha]_D^{31}$ −70.5° (MeOH)。

b. 阿魏 *Ferula Asafoetida* 是有特異强臭，含樹脂 Gum 的植物，其約45%的精油主成分是 Sec-**Butyl-Propenyl disulfide** (bp. 83°~84°C；$[\alpha]_D$ −12.5°)。



c. 最近，日本的森田等氏，由椎茸中單離出一種 mp. 60°~61°C 的 Sulphur compound, **Lenthionine**。[2)]

椎茸 *Lentinus edodes*



d. *Liliaceae* 的 *Allium genus* 植物，因含有 Sulfur compounds，故皆有特異臭氣，已知的成分有： **Diallyl disulfide**, $(CH_2{=}CHCH_2)_2S_2$; **Allylyropyl disulfide**, $CH_2{=}CHCH_2{-}S{-}S{-}CH_2CH_2CH_3$。

e. 洋葱 *Allium Cepa* 中之精油成分是 **Propyl-allyl-disulfide** ($C_3H_7{-}S{-}S{-}C_3H_5$)，並催淚成分 **Thiopropio-aldehyde** ($CH_3CH_2\ CH_2CHS$)。[3)]

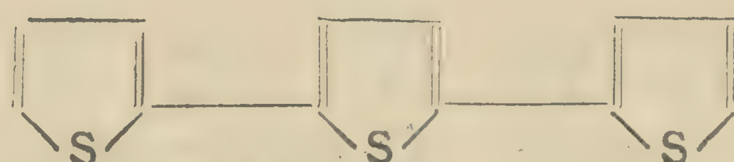
其他，目前所知的含硫化合物尙有：

f. 犬杉菜 *Equisetum palustre* 中之Dimethylsulfone, $(CH_3)_2SO_2$，mp. 109°C，bp. 238°C。[4)]

---

1) [Astwood: Science 109, 631 (1949)]。
2) [Morita, Kobayashi: Tetrahedron Letters No. 6, 573 (1966)]。
3) [Kohmann: Sc. **106**, 625 (1947)]。
4) [Karrer, Eugster: Helv. **32**, 957 (1949)]。

g. 千壽菊 *Tagetes erecta* 之品種 Lemon 的總苞中含有的藍色螢光的 α-Terthienyl, $C_{12}H_8S_3$，mp. 93°C。



第十二章 芳香族烴
Aromatic Hydrocarbons

(1) 蘇合香烴 Styrene (Vinylbenzene):

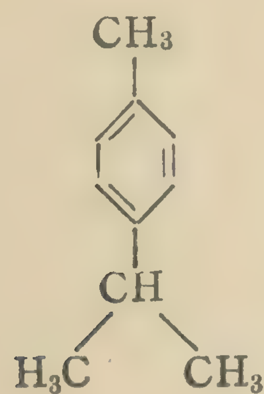
$C_6H_5CH=CH_2$；bp. 146°C。

含於金縷梅科 ***Hamamelidaccae*** 的 ***Liquidamber orientalis*** 之蘇合香油 Styrax *oil* 中，其聚合體 Polymer 是離子交換樹脂的原料 (Styrol resin) 及其他工業用途。

可由 Acetophenone, $C_6H_5COCH_3$，還原脫水而得。

(2) *p*-聚繖花素 *p*-Cymene:

$C_{10}H_{14}$，b.p. 176°C，



廣佈於 Cumin oil, Anise seed oil, Cassia oil, Thyme oil, Chenopodii oil' Coriander oil 等植物精油中；亦爲 Terpene 類加 S 或 I_2 等脫氫的酸氧化生成物。

(3) Capillene:

mp. 124°C； $C_6H_5-CH_2C\equiv C-C\equiv C-CH_3$。

含於茵陳蒿 ***Artemisia capillaris*** 的精油中。[1]

---

1) 〔有馬、岡本：化誌，**51**，780 (1930)，原田：化誌，**75**，727(1954)〕。

第十三章　酚　　　類[1]
Phenols

Phenol 卽 Benzene 核有 $-OH$ 基直接結合，因陰電性之影響，故呈弱酸性，其可溶解於 KOH 或 NaOH 等 Alkali solution 中產生 Alkali phenolate。

植物成分中常有 Phenol-methyl-ether(卽 Methoxyl compounds) 存在；且 *o*-Dioxybenzene (卽 Pyrocatechol) 誘導體內常有由 Formaldehyde 變成 Acetal 而結合成爲 Methylenedioxy group, $\left(\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}>CH_2\right)$。

※〔呈色反應〕:

Phenol 之水溶液或酒精溶液，加以 $FeCl_3$ T.S.，則有紫、藍、紅的顏色反應，但是，亦可能因受到取代基的影響而沒有呈色反應。

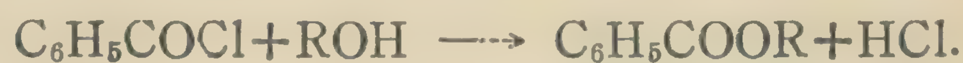
※〔衍化物〕

A. Acetyl compounds〔Acetate〕:

檢體溶解於五倍量的無水醋酸中，滴加濃硫酸一滴，置於室溫下 2～3 小時後，加入 H_2O 卽得 Acetate。

B. Benzoyl compounds〔Benzoate〕:

檢體混溶於20% NaOH solution, 緩加 Benzoyl chloride，迄臭味沒有爲止，因酚可溶於 Alkali，而 Benzoyl compound 則不溶，結晶由液面析出，充分冷却後，濾過水洗卽得到 Benzoate。〔Schotten-Baumann method〕。



$$C_6H_5COCl + ROH \longrightarrow C_6H_5COOR + HCl.$$

C. Methyl compounds〔Methylate〕:

溶解於 Alkali 之 Phenols 加入 Methyl iodide，或加入 Dimethyl sulfate 振盪混合，卽有油狀不溶於水之 Methylether 析出。

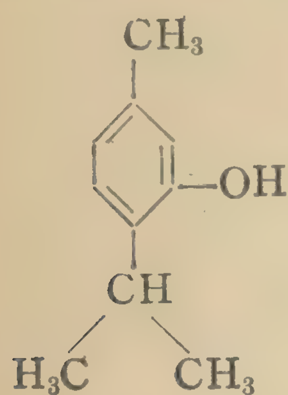
1. 一　價　酚
Monovalent Phenols

(1) 麝香草酚 Thymol (3-Hydroxy-4-isopropyltoluene):

$C_{10}H_{14}O$；mp. 51°C, bp. 232°C；富特異芳香。爲 *Thymus vulgaris* 之精油(Thyme oil)，

1)〔平泉：香料 Hand book 107～251 (1951)〕。

Carum ajowan 之精油 (Ajowan oil), *Monarda punctata* 之精油，(Monarda oil) 等的一價酚成分。



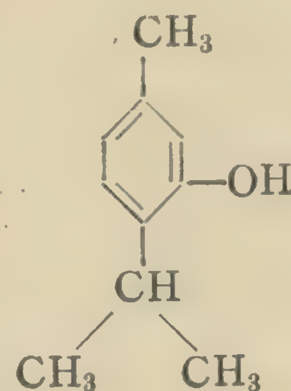
可由 *p*-Cymene, Menthane, Piperitone 等原料大量合成；當作 Cream 配劑，十二指腸蟲驅除劑，及 Menthol 的合成原料。

(2) 香荆芥酚 Carvacrol (2-Hydroxy-4-isopropyltoluene):

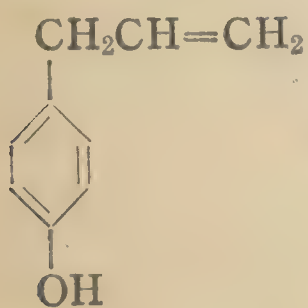
$C_{10}H_{14}O$; mp. 1°C ; bp. 236°C。

含量在大山紫蘇油 ***Mosla hadai, Monarda fitulosa*** 中，約達50%。

可由 *p*-Cymene 合成之防腐殺菌劑。



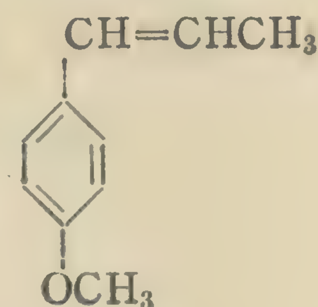
(3) 黑椒酚 Chavicol (*p*-Allylphenol):



$C_9H_{10}O$; bp. 238°C。擬似 Anethol 香味之液體。存在於蒟醬 ***Piper betle*** (=***Chavica betle***) 之葉，辛荑 ***Magnolia kobus*** 之蕾中。

(4) 茴香酚，Anethol (*p*-Propenyl-anisol):

$C_{10}H_{12}O$; mp. 23°C ; bp. 237°C ; 甘味芳香性結晶。存在於小茴香油 ***Foeniculum vulgare*** (=*Anethum foeniculum*)，洋茴香油 *Pimpinella anisum* (Anise oil) 大茴香油 *Illicium verum* (Star anise oil)；其含量達50～80%。



强冷精油，可晶出 Anethol，是牙膏、肥皂的香料，liqueur 酒用氧化後的 Anisaldehyde 爲香料的原料。

(5) 厚朴酚 Magnolol (*bis*-Chavicol):

$C_{18}H_{18}O_2$; mp. 103°C。

爲厚朴 *Magnolia obovata* (日本產)，*Magnolia officinalis* (中國產) 樹皮的一價酚成分。[1)]

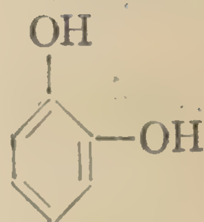


---

1) 〔杉井：藥誌，**55**, 183 (1930)〕。

2. 二　價　酚
Divalent Phenols

(1) 兒茶酚 Catechol (Pyrocatechol, *o*-Dihydroxybenzene):

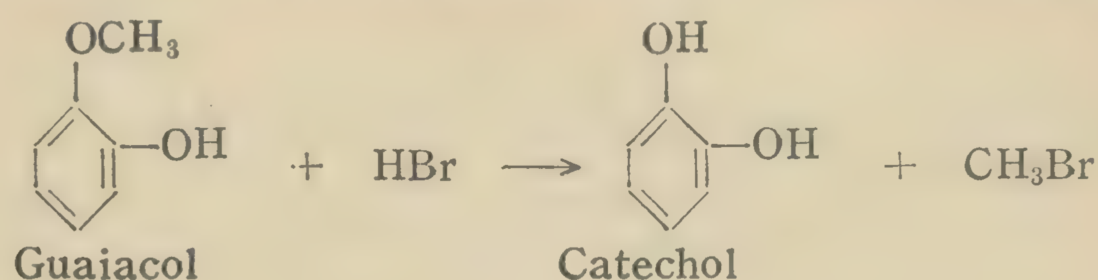


mp. 105°C ; bp. 245°C。

爲 Gum catechu 之乾餾，KINO (桉樹之滲出物)。

(2) 癒創木酚 Guaiacol (Catechol monomethyl ether):

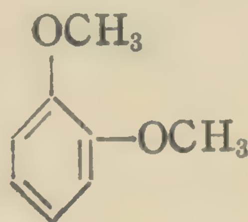
mp. 28°C ; bp. 205°C ; 可由癒創木臘 (Guaiacum resin) 之蒸餾得到。



(3) 藜蘆酚 Veratrol (Catechol dimethylether):

mp. 22.5°C ; bp. 207°C

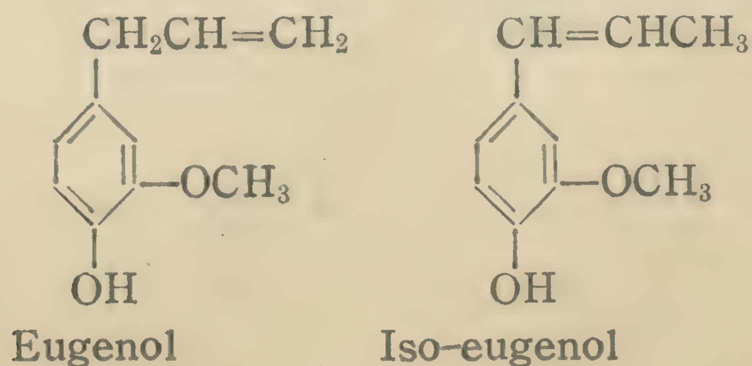
存在於 *Liliaceae* 之藜蘆 *Veratrum officinalis* (=*Sabadilla officinalis*) 的種子中。亦可由 Catechol 或 Guaiacol 於 Alkali solution 中與 Dimethyl sulfate 作用製得。



(4) 丁香酚 Eugenol (Allyl-guaiacol):

$C_{10}H_{12}O_2$; bp. 254°C。與 Sodium methylate 加熱，其側鏈的 Douate bond 移轉，由 Allyl 基 ($-CH_2-CH=CH_2$) 變成 Propenyl 基 ($-CH=CH-CH_3$)，其生成物卽 Iso-eugenol ; 再以 Ozone 氧化之，則製可造香料 Vanillin。

Eugenol 爲丁香油 (*Eugenia aromatica* 之蕾的精油，佔80～95%) 樟科 *Lauraceae* 之 Clilawan oil (*Cinnamomum Clilawan*), Sinto oil (*Cinnamomum sintock* 樹皮之精油)，及 Piment oil (*Pimenta racemosa* 葉之精油) 等之主成分。其他如蕃石榴 *Psidium guajava* 之葉，月桂樹 *Laurus nobilis* 之葉中，亦含有 Eugenol。



(5) 異丁香酚 Iso-eugenol (Propenylguaiacol):

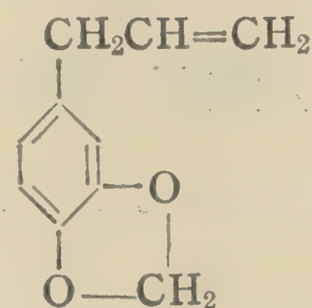
$C_{10}H_{12}O_2$；爲微弱芳香的液體，有 *trans*- 及 *cis*- 兩種 Type； *trans*-Isoeugenol 的 mp. 33°C，bp. 266°C， *cis*-Isoeugenol 爲油狀物，bp. 115°C。

利用 Eugenol 在 Alcoholic KOH 中加壓加熱，或 Amylalcoholic KOH 中煮沸，可產生 Iso-eugenol。

(6) 黃樟油精 Safrole:

$C_{10}H_{10}O_2$；mp. 11°C；bp. 233°C。是 Heliotropin, Vanillin 的合成原料。

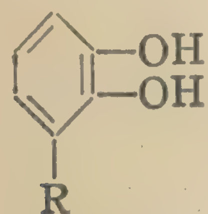
存在於 Sassafros oil (*Sassafras officinale* 木材之精油) 中，約佔 80%；楴 *Illicium anisatum* ，芳樟油、樟牛油、過山香 *Clausena lunulata* 等亦含有 Safrole。

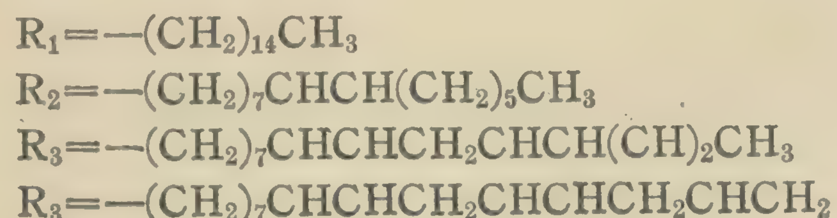


(7) 野葛漆酚 Urushiol (Pentadecenyl-pyrocatechol):

$C_{21}H_{34}O_2$，bp. 210～220°C；存在於漆樹 *Rhus vernicifera* 皮部 之汁液(生漆)中佔80%。

由氧化酵素 Laccase 氧化成黑色樹脂狀物 (Japan lacquer)，四種 Alkylene-pyrocatechol 之混合物，因漆致生 Allergy 之本體。[1]





(7) 漆酚 Laccol (Hexadecadienyl-pyrocatechol):

$C_{22}H_{34}O_2$；mp. 23°C。

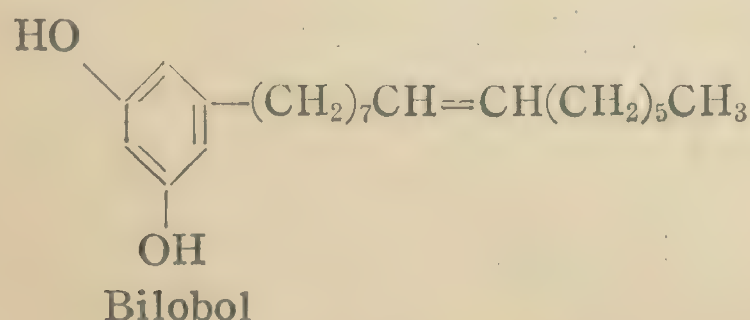
存在於蔦漆 *Rhus toxicodendron* ，臺東漆 *Semecarpus vernicifera*，安南漆 *Rhus succedanea* var. *Dumoutieri* 之液汁中。

(8) Thitsiol (Heptadecadienyl-pyrocatechol):

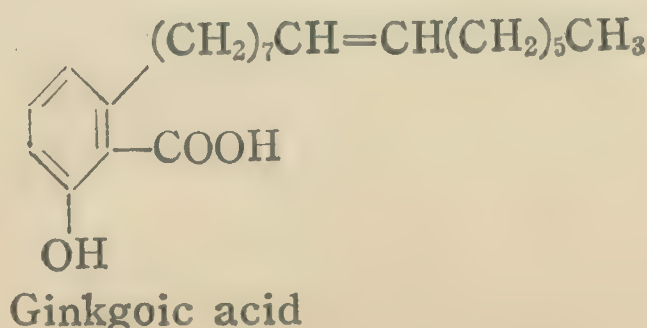
存在於緬甸漆 *Melanorrhola usitata* 之液汁中。

(9) 白果酚 Bilobol (Pentadecenyl-resorcinol):

$C_{21}H_{34}O_2$；mp. 37°C；通常與銀杏酸 Ginkgoic acid (mp. 43°C) 共存於銀杏*Ginkgo biloba* 之果肉中。



Bilobol



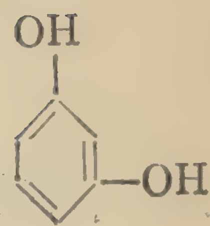
Ginkgoic acid

亦爲致生 Allergy 性皮膚炎的本體。[2]

1) 〔眞島：Untersuch-üngen über den Japan Lack (1922); Majima: Ber **55**, 172 (1922)〕。
2) 〔Kawamura: Jap· J.Chem. **3**, 89 (1928); Furukawa: JSRI. **24**, 304, 314, 320 (1934)〕。

(10) 雷瑣辛酚 Resorcinol (*m*–Dihydroxybenzen):

mp. 111°C；bp. 276°C 。



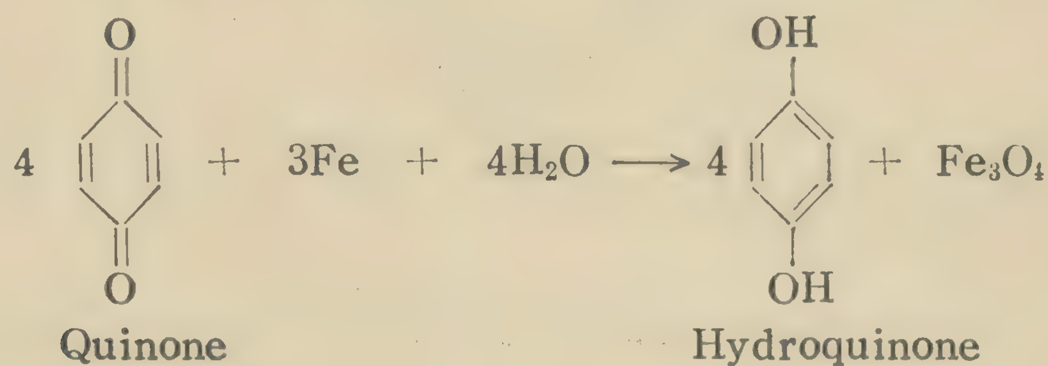
由阿魏其他樹脂經 Alkali fusion 後，可得到；對 $FeCl_3$ solution 呈暗紫色陽性反應。

(11) 雞納酚 Hydroquinone (*p*–Dihydroxybenzene):

mp. 172.3°C；

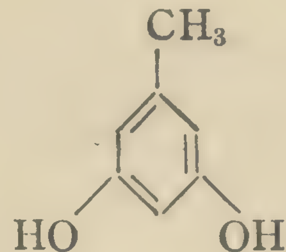
由 Arbutin 加水分解， Quinic acid 之蒸餾，或 Quinone 的還原，皆可得到。

Hydroquinone 可當爲顯影及抗酸劑用。



(12) 地衣酚 Orcinol (3.5–Dihydroxytoluene):

mp. 107°C；含於各種地衣， *Rocella, Lecanora* 中。

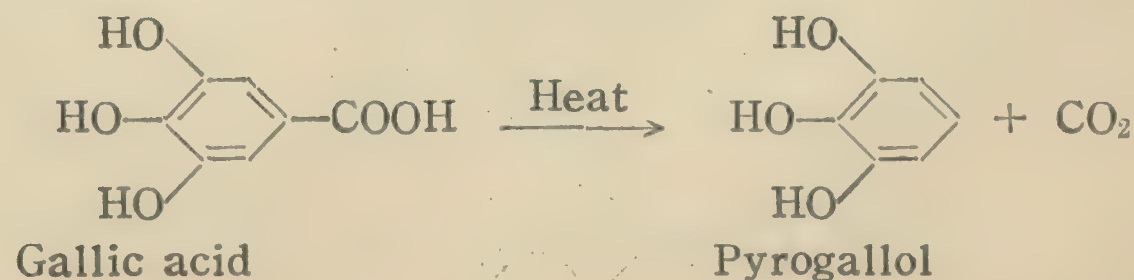


3. 三 價 酚

Trivalent Phenols

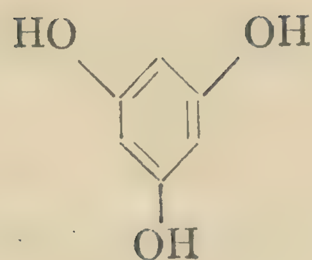
(1) 沒食子酚 Pyrogallol (1,2,3–Trihydroxybenzene):

mp. 132°C；爲 Gallic acid (3,4,5–Trihydroxybenzoic acid) 之乾餾初產物。其 Alkali solution 因急速吸收 Oxygen 而呈濃褐色；對 $FeCl_3$ solution 呈綠色到褐色的陽性反應；並可利用氧定量。



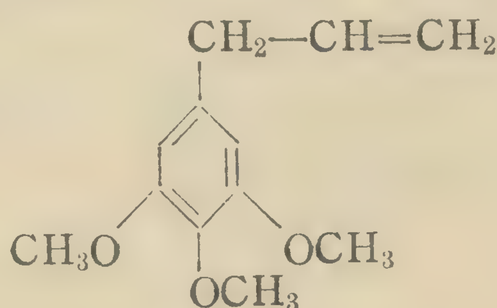
(2) 篠黃酚 Phloroglucinol (1,3,5–Trihydroxy benzene):

mp. 218°C；各種 KINO, Catechu, 樹脂中皆有存在。對 $FeCl_3$ solution 呈紫色陽性反應，對醋酸鉛呈白色沉澱。



(3) 欖香素 Elemicin:

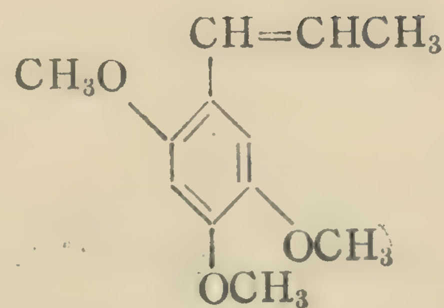
$C_{12}N_{16}O_3$；bp. 144°～147°C；爲爪哇橄欖 *Canarium commune* (Manila-elemi oil), *Orthodon elemiciniferum*, *Cymbopogen georingi* 之主成分。[1)]



(4) 細辛酚 Asarone:

$C_{12}H_{16}O_3$；mp. 63°C；bp. 296°C

爲蘭葉葵*Asarum blumei*；菖蒲根莖 *Acorus calamus*；石菖根莖*Acorus gramineus*；水菖根莖 *Acorus asiaticus* 精油中的三價酚成分。



(5) 胡麻酚 Sesamol:

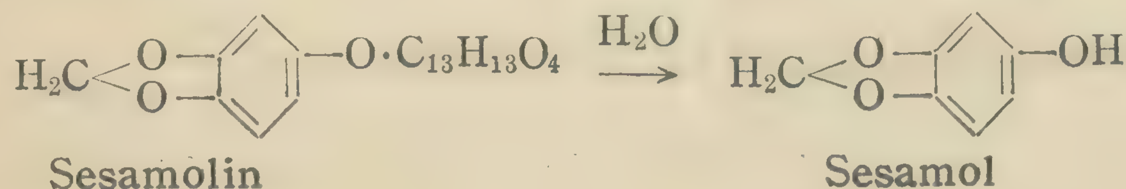
$C_7H_6O_3$； mp. 65.5°C ；胡麻 *Seasmum indicum* 種子中含有 Sesamolin (mp.93.6°C ，〔α〕$_D$+218°)， Sesamolin 經加水分解後產生 Sesamol 及 Samin ($C_{13}H_{14}O_3$，mp. 103°C，〔α〕$_D$ 103°)。[2)]

※ 〔Baudouin Reaction〕:

Sucrose 溶於濃鹽酸後，加胡麻油振盪之，呈紅色反應。

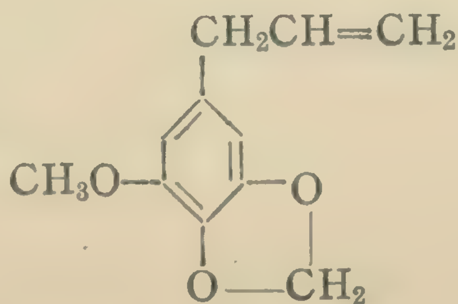
※ Villavecchia Reaction ：

加 Furfurol 之 2 % Alcohol solution 於胡麻油內再滴加濃鹽酸，則有紅色反應。



(6) 肉豆蔻素 Myristicin:

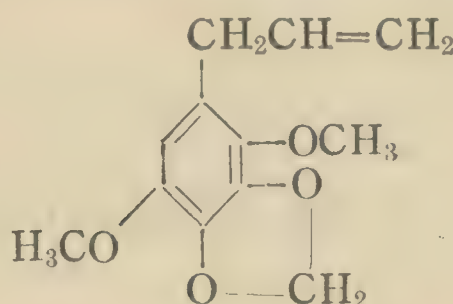
$C_{11}H_{12}O_3$；bp. 149°C；含於肉豆蔻 *Myristica fragrans* 種子精油中，及片面紫蘇*Perilla frutescens* var. *hirtilla* 中。[3)]



1) 〔藤田：化誌，**65**,681 (1944); 刈米，馬島：藥誌，**55**, 41 (1955)〕。
2) 〔Adriani: Z.Unters. Lebensm, **56**, 187 (1928); Chem. Rev, **48**, 125 (1951)〕。
3) 〔伊藤：生藥 **20**, 73 (1966)〕。

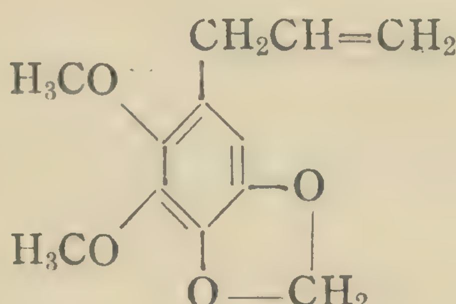
(7) 洋芫荽酚 Apiol:

$C_{12}H_{14}O_4$；mp. 30°C；bp. 294°C；存在於 *Petroselinum sativum* 種子精油中。



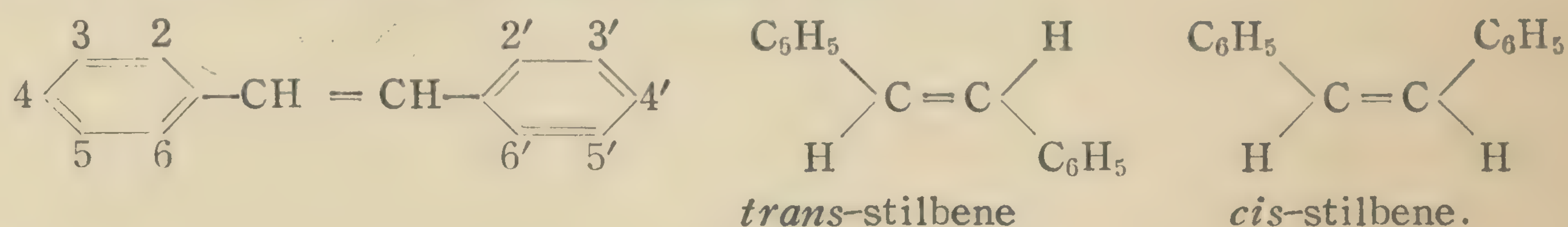
(8) 蒔蘿酚 Dill-apiol:

$C_{12}H_{14}O_4$；bp. 162°C；存在於蒔蘿子 *Anethum graveolens* 果實，及圓葉當歸 *Ligusticum scoticum* 果實精油中之成分。[1]



4. 羥對稱二苯乙烯(或「簪」)
Hydroxystilbenes

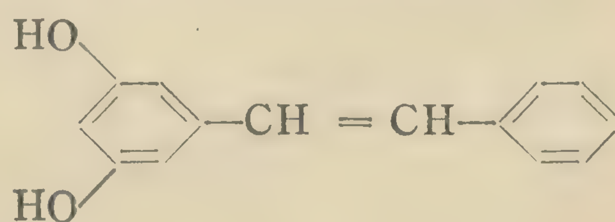
此類化物通常是無色，於紫外線下呈强螢光反應之結晶。[2]



trans-stilbene　*cis*-stilbene.

(1) 松葉素 Pinosylvin (3.5-Dihydroxystilbene):

mp. 123.5°C；於 *Pinus sylvestris* 之心材中含量約0.8%。[3]



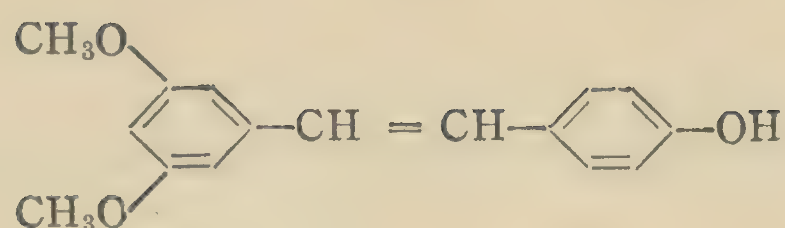
(2) Resveratrol (3,5,4′-Trihydroxystilbene):

$C_{14}H_{12}O_3$；mp. 261°C；存在於白藜蘆根 *Veratrum album L.* 。[4]

(3) 紫檀簪 Pterostilbene:

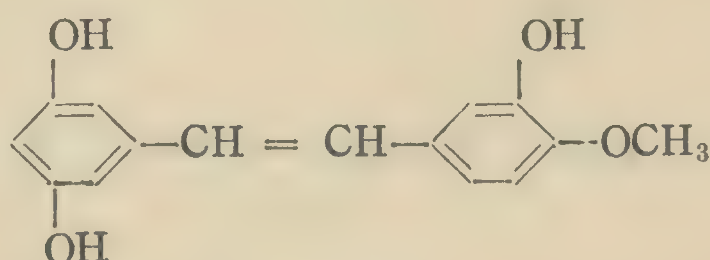
$C_{16}H_{16}O_3$ 無色結晶。mp. 86°C；存在於紫檀 *Pterocarpus santalinus* 心材中。

1) 〔刈米、寺本：藥誌，**59**, 313 (1939)〕。
2) 〔月田：藥研，**26**, 668 (1954)〕。
3) 〔Erdmann: Ber. **74**, 50 (1941)〕。
4) 〔高岡：北大紀要Ⅲ，(1940)〕。



(4) **Rhapontigenin** (3,5,3′–Trihydroxy–4′–methoxystilbene):

$C_{15}H_{14}O_4$；mp. 188°C；爲圓葉大黃 *Rheum rhaponticum* 中，配醣體 Rhaponticin 3-glucoside)之非糖體。[1]

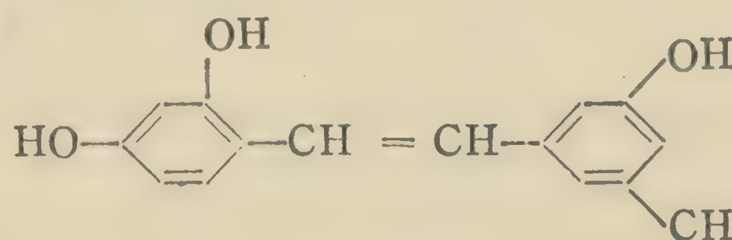


(5) **Polydatin** (Piceid, Resvertrol-3-β-D-glucoside):

$C_{20}H_{22}O_8 \cdot 3H_2O$；mp. 225°～256°C；存在於虎杖根 ***Polygonum cuspidatum*** [2]；***Picea glehnii*** 中。[3]

(6) **Hydroxyreveratrol** (*trans*–2,4,3′,5′–Tetrahydroxystilbene):

$C_{14}H_{12}O_4$ ；mp. 201°C ；存在於山桑 ***Morus bomycis***, Siamese tree (***Artocarpus lakoocha***) 等桑科 ***Moraceae*** 植物中。[4]

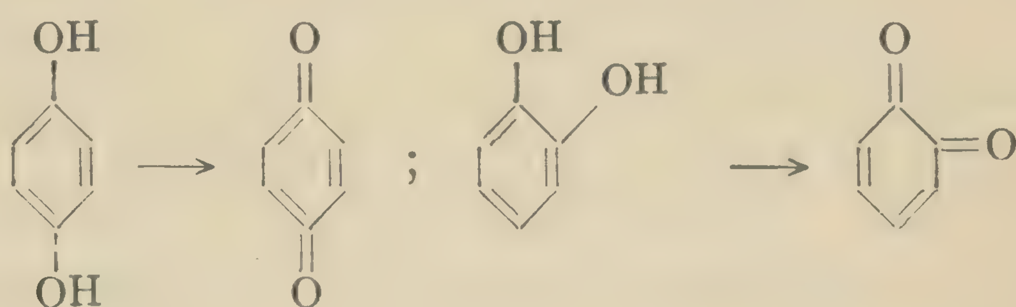


1) 〔河村：藥誌，**58**, 405 (1938); 高岡：日化，**61**, 374 (1940)〕。
2) 〔野野村、加奈川、牧本：藥誌，**83**, 988 (1963)〕;
3) 〔刈米：藥誌，**79**, 219 (1959)〕。
4) 〔Mongolsuk: J.C.S. 2231 (1959)〕。

第十四章　　醌
Quinones

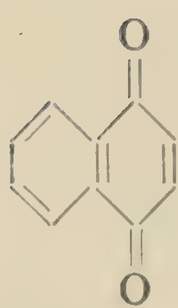
Quinones 是 Hydroquinone 或其衍生物的氧化物，大部分是黃色～橙紅色的結晶，可以接觸還原，若以 Zn 和 CH_3COOH 爲還原劑，則會緩慢還原生成 Hydroquinone；在 CrO_3 或 Alkaline 存在下，在空氣中氧化而成 Quinone； Quinone 與 Hydroquinone 以相等分子結合卽爲黑色的 Quinhydrone。

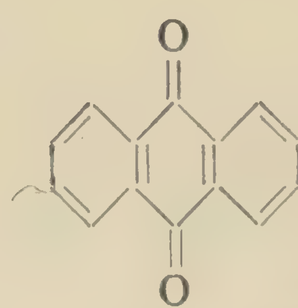
又 Hydroquinone 氧化失去兩個氫原子，產生 *p*-Benzoquinone； 同理，由 *o*-Dihydroxybenzene 氧化失去兩個氫原子，則變成 *o*-Benzoquinone。

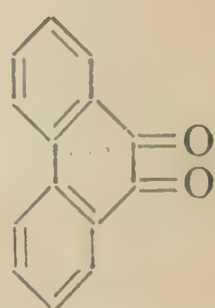


〔種類〕:


Benzoquinone


Naphthoquinone

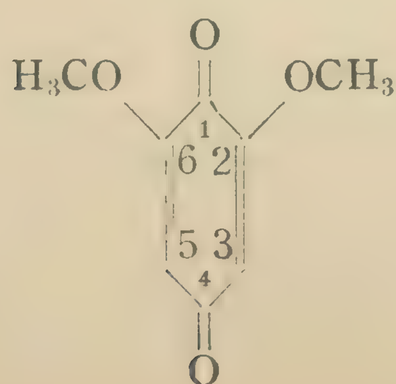

Anthraquinone


Phenanthrenequinone

植物界中，醌化合物往往以還原型的 hydroxy 化物之 Ester 存在，或以 Glycoside 的形態存在者。對稀酸較安定；對鹼性液反應敦感，往往有濃色生成；對濃硫酸則呈各種不同的顏色。極易還原，附加 Phenols，則生成 Phenoquinone (Quinhydrone) 的深暗色結晶。

1. 苯　　醌
Benzoquinones

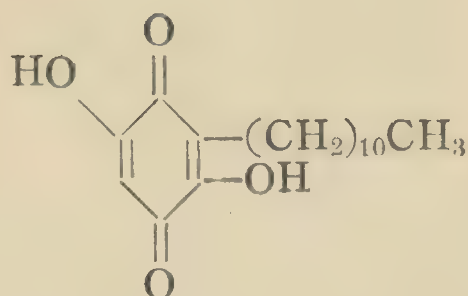
(1) 2,6-Dimethoxy-*p*-benzoquinone:



$C_8H_8O_4$；mp. 256°C；爲黃色晶；存在於柱西洋福壽草 *Adonis vernalis* 中，有抑制 Staphylococcus aureus 成長的作用。

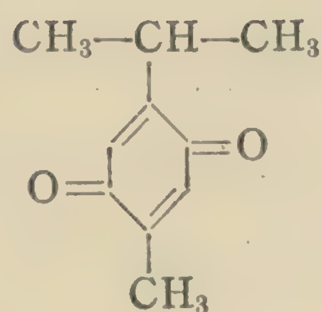
(2) **Embelin:**

$C_{17}H_{26}O_4$；mp. 142°C ；爲橙色鱗晶；是 *Embellia ribes* 果實的成分，而其原生藥應用爲條蟲驅除劑。[1]

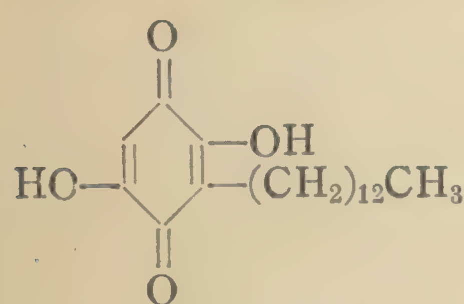


(3) **Thymoquinone:**

$C_{10}H_{12}O_2$；mp. 45.5°C；爲黃色板晶；存在於 *Monarda fistulosa* 精油中與 Carbacrol, Thymohydroquinone 共存。可由 Thymol 被 CrO_3 氧化而得到。



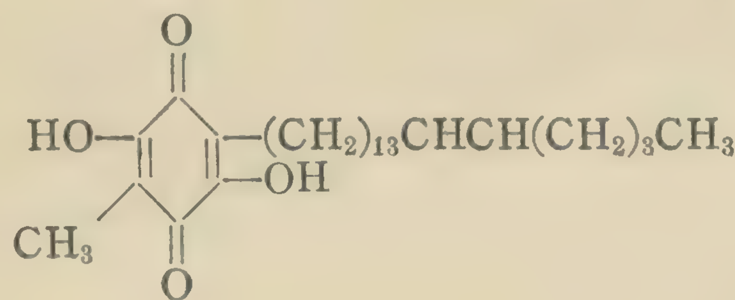
(4) **大明橘醌 Rapanone:**



$C_{10}H_{30}O_4$ ； mp. 142°C ；爲橙色板晶；存於大明橘 *Rapanea neriifolia, Rapanea maximowiezii* 樹皮中。[2]

(5) **伊豆千兩醌 Maesaquinone:**

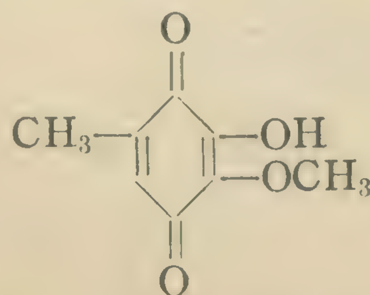
$C_{26}H_{42}O_2$；mp. 122°C；爲橙色板晶；存在於伊豆千兩 *Maesa japonica* 果實中。[3]



※ **菌類之產生物質：**

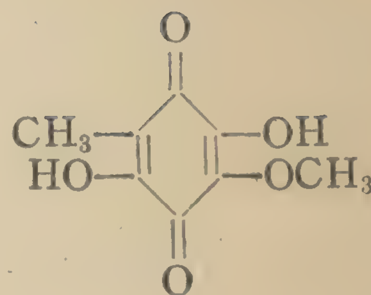
1. **烟麴醌 Fumigatin:**

$C_8H_8O_4$；mp. 116°C；爲褐色針晶；由 *Aspergillus fumigatus* 產生，其50萬到100萬倍稀釋液，對 Staphylococcus aureus 有阻抑發育的作用。[4]



1) 〔淺野、山口：藥誌，**60**, 105 (1935)〕。
2) 〔淺野、山口：藥誌，**60**, 585 (1940)〕。
3) 〔平本：藥誌，**59**, 665 (1939); **62**, 461, 464 (1942)〕。
4) 〔W.K.Anslow, H.Raistrick; Biochem J. **32**, 687 (1938)〕。

2. 刺麴菌素 Spinulosin:

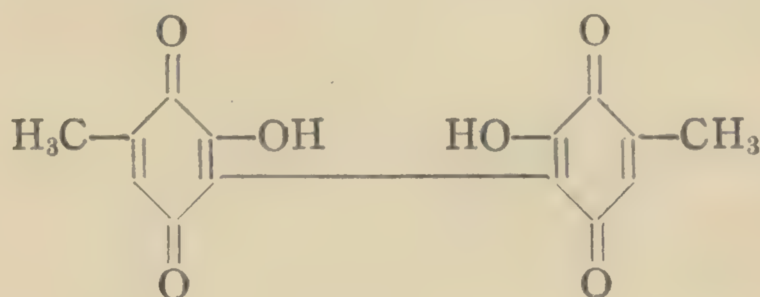


$C_8H_8O_5$; mp· 201°C ;爲暗紫色結晶;由 *Penicillium spinulosnm, Aspergillus fumigatus* 的生產物;[1] 其抗菌力比 Fumigatin 弱。

〔合成〕[2]

3. Phoenicin:

$C_{14}H_{10}O_6$; mp. 231°C ;爲黃褐色結晶;是 *Penicillium phoeniceum* 的生產物。[3]

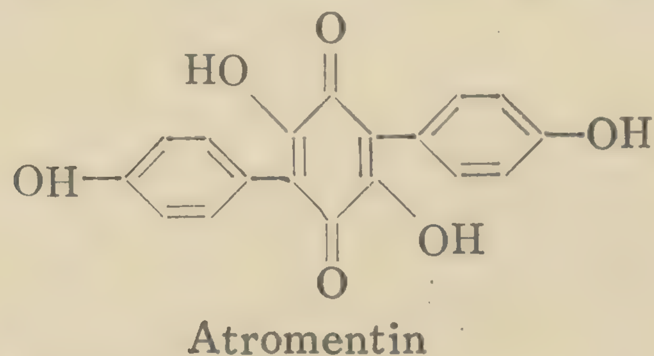


※ 眞菌類之色素:

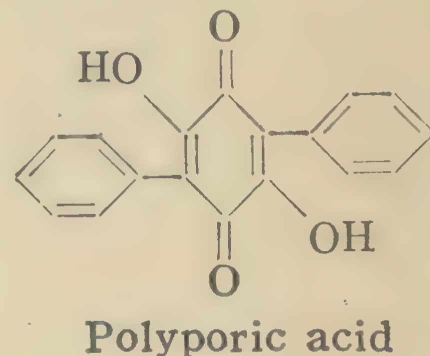
眞菌類之色素,通常是鮮艷的 Diphenylbenzoquinone 化物。

1. Atromentin:

$C_{18}H_{12}O_6$; mp. 360°C ;爲褐色板晶;於 *Paxillus atromentosus* 之乾燥物中約含2%,其 *p*− 位沒有 −OH 基,即是 Polyporic acid。



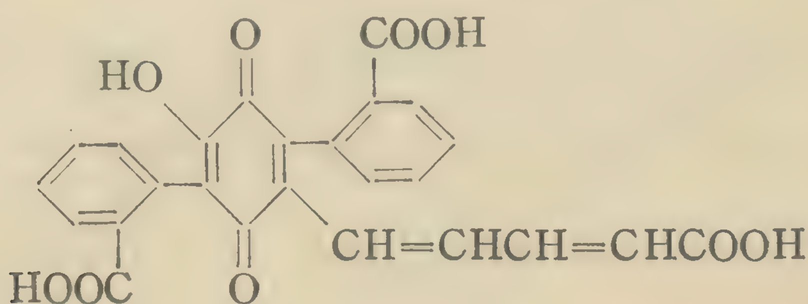
Atromentin



Polyporic acid

2. 毒麴醌 Muscarufin:

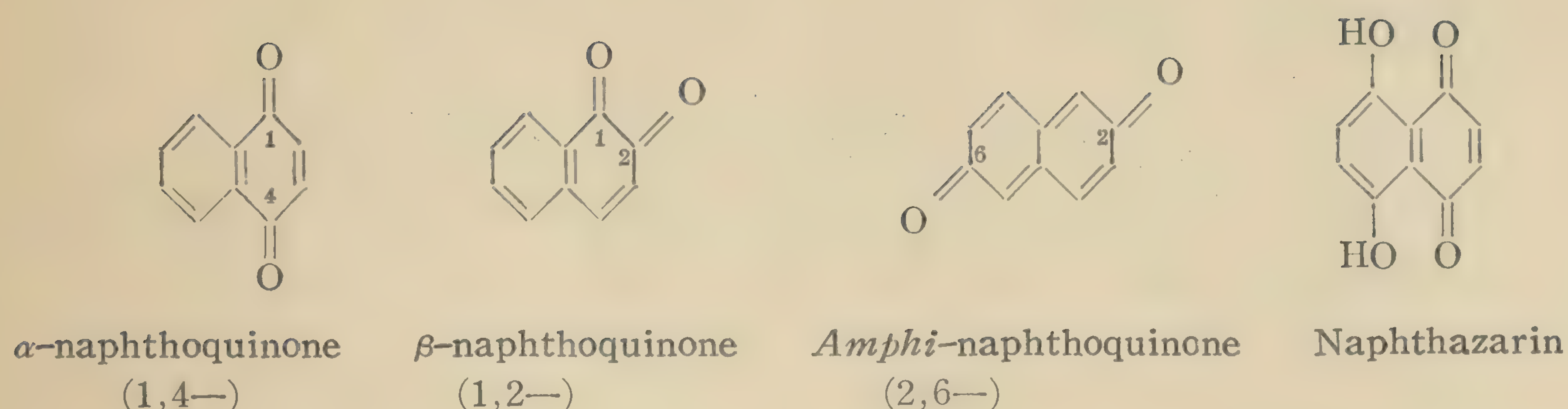
$C_{25}H_{16}O_9$; mp. 275.5°C ;爲橙黃色柱晶。是 *Amanita muscarina* 之色素。



2. 萘 醌

Naphthoquinones

1) 〔Anslow, Raistrick: Biochem, J. **32**, 2288 (1938)〕。
2) 〔Anslow, Raistrick: Bir. **32**, 803 (1938)〕。
3) 〔Friedheim: Helv, **21**, 1464 (1938); Posternak: Helv, **21**, 1326 (1938)〕。

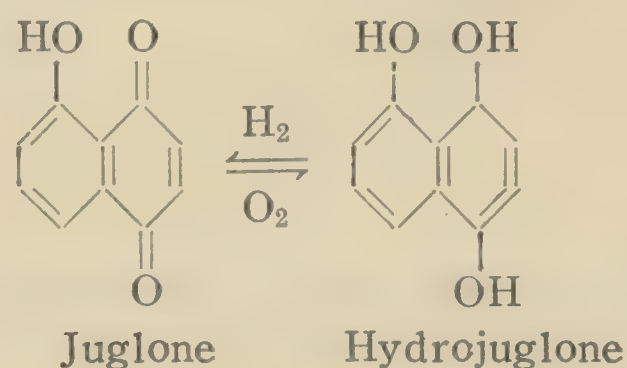


α-naphthoquinone (1,4—)　　β-naphthoquinone (1,2—)　　*Amphi*-naphthoquinone (2,6—)　　Naphthazarin

（1）西洋胡桃醌 Juglone (8-Hydroxynaphthoquinone):

$C_{10}H_6O_2$；mp. 135°～154°C ；爲黃紅色結晶。存在於西洋胡桃 *Juglans regia, Juglans nigra,* 胡桃 *Juglans regia* var. *sinensis* 等之未成熟果皮中，通常與 α,β-Hydrojuglone 共存。

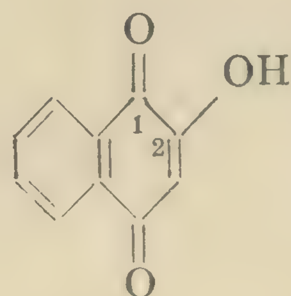
α-Hydrojuglone 於空氣中氧化可生成 Juglone。



Juglone　　Hydrojuglone

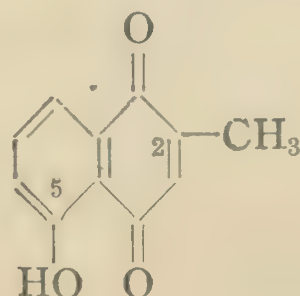
（2）指甲花醌 Lawsone (2-Hydroxynaphthoquinone):

$C_{10}H_6O_3$；mp. 192°C；，爲橙黃色結晶；存在於指甲花 *Lawsonia inermis* 之葉，Indian henna (*Lawsonia alba*) 之中；而其 Methylether 則存在於鳳仙花 *Impatiens balsamina* 中。



（3）白花藤醌 Plumbagin (2-Methyl-5-hydroxynaphthoquinone):

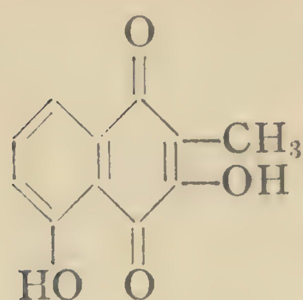
$C_{11}H_8O_3$ ；mp. 78°C；爲黃色針晶存在於磯松科 *Plumbaginaceae* 之白花藤 *Plumbago eylanica, Plumbago europaea* 之根及 *Drosera rotundifolia* 之中。



（4）毛氈苔 Droserone (2-Methyl-3,5- dihydroxynaphthoquinone):

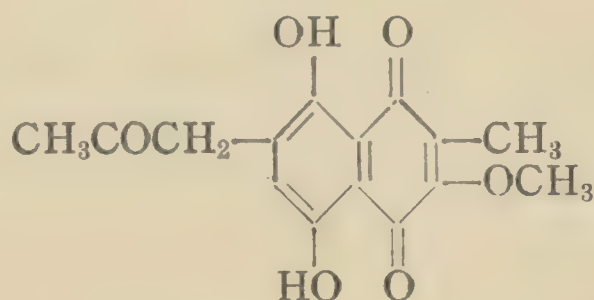
$C_{11}H_8O_4$；mp. 181°C；爲橙紅色針晶；存在於 *Drosera whittakei* 之根。[1]

1) 〔淺野、長谷：藥誌，**63**, 90 (1943)〕。



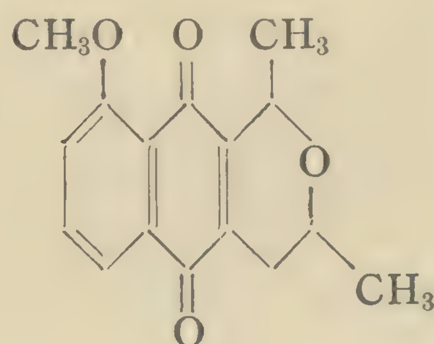
(5) Javanicin:

$C_{15}H_{14}O_6$；mp. 208°C；爲紅色結晶；對結核菌， Staphylococcus aureus 有抗菌性，爲 *Fusarium javanicum* 之生產物。[1]



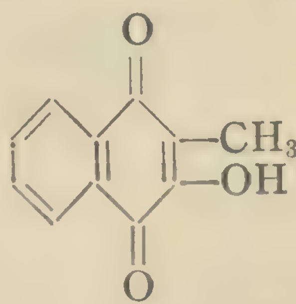
(6) Eleutherin:

$C_{16}H_{16}O_4$；mp. 175°C；$[\alpha]_D$+346° ($CHCl_3$)；存在於 *Eleutherine bulbosa*之根莖中。[2]



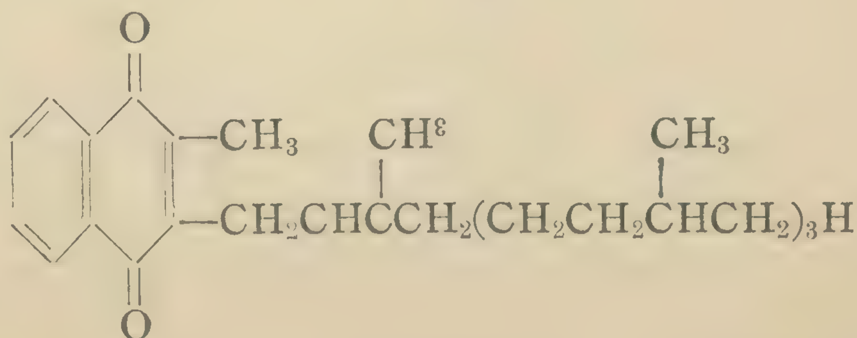
(7) Phthiocol (2-Methyl-3-hydroxynaphthoquinone):

$C_{10}H_8O_3$；mp. 174°C；爲黃色柱晶；是結核菌的色素，有擬似 Vitamin K 之作用。



(8) 維他命K₁ Vitamin K₁ (2-Methyl-3-phytylnaphthoquinone):

$C_{31}H_{46}O_2$ ； mp. −20°C ；爲黃色油狀物；是苜蓿 *Medicago sativa* (Alfalfa)，椰菜 *Brassica oleracea* var. *Capitata*, Spinach 等抽出的成分。

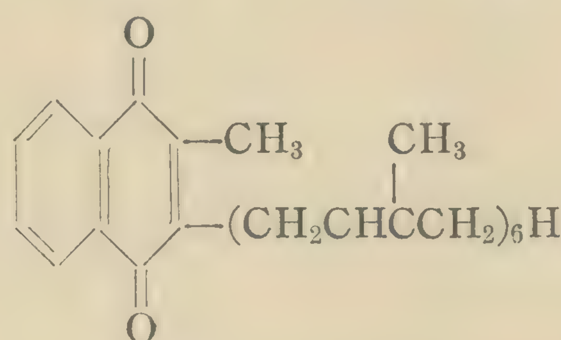


---

1) 〔Arnstein, Cook: Na. 157, 133 (1946)〕。
2) 〔H. Schmid, A. Ebnöther: Helv. 34, 561; 1014 (1951)〕。

(9) **維他命K₂ Vitamin K₂** (2-Methyl-3-farnesyl-methylnaphthoquinone):

$C_{41}H_{56}O_2$；mp. 54°C；爲淡黄色板晶。爲腐敗魚粘，土壤菌 *Bac. brevis* 等之抽出物。與 Vitamin K_1，皆爲抗凝血劑，缺乏時，人易得皮膚及消化管壁出血等缺乏病症。



(10) **紫朱草醌；Alkannan** (2-Isohexyl-5,8-dihydroxynaphthoquinone):

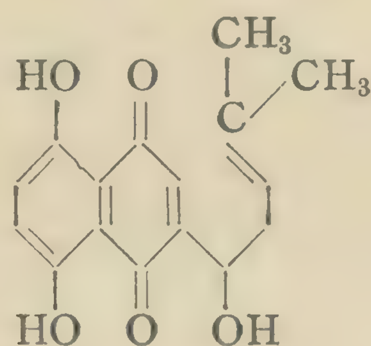
$C_{16}H_{18}O_4$；mp. 98°C，爲紅色板晶；往往與微量之 Alkannin 相伴存在。

(11) **紫朱草素；Alkannin:**

$C_{16}H_{16}O_5$；mp. 149°C；$[\alpha]_D^{20}$ −167° (Benzene)：爲褐色結晶；是 Shikonin 之鏡像異構物，存在於 *Alkanna tinctoria* 根部中。[1]

(12) **紫根醌；Shikonin:**

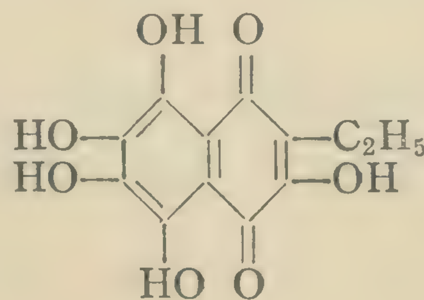
$C_{16}H_{16}O_5$；mp. 149°C；$[\alpha]_D^{20}$ +135° (Benzene)；爲紫褐色結晶；於紫根 *Lithospermum erythrorhizon* 中，與 Acetyl compound 混合存在；可當爲姙避藥。[2]



(13) **海膽紫醌；Echinochrome A.** (2-Ethyl-3,5,6,7,8-pentahydroxy-naphthoquinone):

$C_{12}H_{10}O_7$；mp. 220°C；爲深紅色針晶；存在於刺丹 *Arbacia pustulosa* 之卵巢中，其濃度達 1.2×10^9 時，有引誘 *Arbacia pustulosa* 蟲精而受孕之功。[3]

〔合成〕[4]

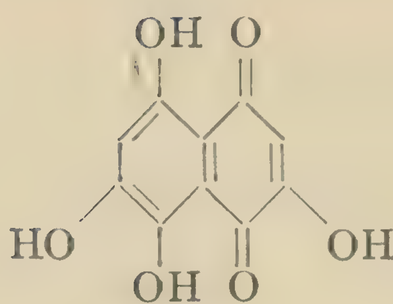


(14) **Monpain** (2,5,7,8-Tetrahydroxy-1,4-naphthoquinone):

$C_{10}H_6O_6$；mp. >300°C；存在於紫 Monpa 病菌 (*Helicobasidium monpa*)

1) 〔Brockmann: Ann. **521**, 1 (1935)〕。
2) 〔眞島、黑田：日化誌，**39**, 1051 (1918); 黑田・和田：JSRI **34**, 1470 (1938)〕。
3) 〔Kuhn: Ber. **72**, 1407 (1930)〕。
4) 〔Kuhn: Ber. **76**, 325 (1943)〕。

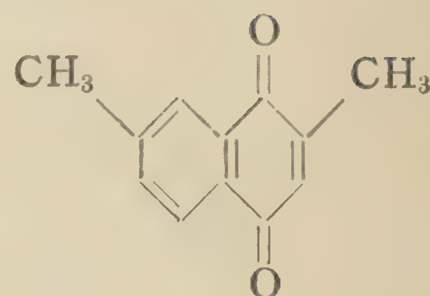
之中。[1]



（15）愛冬葉素；Chimaphilin:

$C_{12}H_{10}O_2$，mp. 130°C

Chimaphila japonica 中。[2]

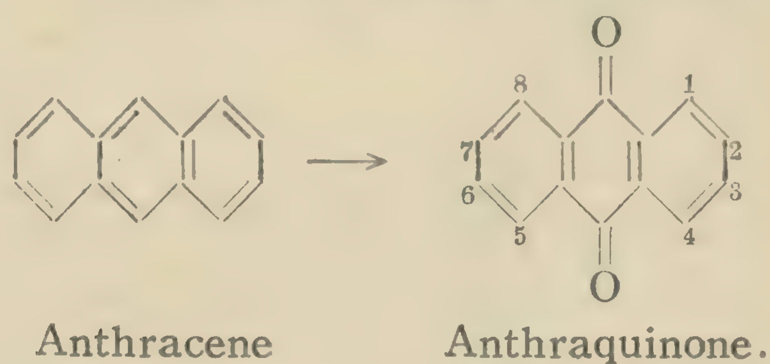


3. 蒽　　醌[3]
Anthraquinones

以 CrO_3 氧化 Anthracene，則其中央核上接上氧化基而變成 Anthraquinone; Anthraquinone 的 Hydroxyl compound 卽爲 Hydroxyanthraquinone。

Hydroxyanthraquinone 於植物界中分佈極爲廣泛，有遊離存在的，亦有形成配糖體存在的。

含有 Anthraquinone 及其衍化物的生藥，每當爲瀉劑或染料應用。



Anthracene　　Anthraquinone.

又屬於 Hydroxyanthraquinone 的植物成分，大都有兩個以上的 hydroxyl group 存在，這些 hydroxyl group 只存在於任一個偏旁的 Benzene ring 上者，稱爲 Alizarin type，此 type 者，通常呈橙色或紅色而廣存於 *Rubiaceae* 中，從前之染料多取自此類植物；假若 hydroxyl group 分別存在於二邊偏旁的 Benzene ring 時，則爲 Emodin type，此 type 者通常呈黃色而廣存於 *Polygonaceae* 中，可用爲瀉下劑。

Hydroxyanthraquinone 於鹼性溶液中，有紅色反應；又於 Alcohol 溶液中加入 Magnesium acetate，則恆隨 hydroxyl group 數目與位置的不同，而分別有青色，紫色到紅色等相異的呈色反應。[4]

1）〔Natori, Inouye, Nishikawa: Chem. Pharm, Bull. **15**, 380 (1967)〕。
2）〔井上、新井：Chem. Pharm. Bull. **12**, 533 (1964)〕。
3）〔Klein: Ⅲ, 989 (1932); P.T. Ⅲ, 549 (1955); 月田：藥研 **27**, 510 (1955)〕。
4）〔柴田：藥誌 **61**, 320 (1941); 柴田、瀧戶他： J.A.C.S. **72**, 2789 (1950); 藥誌 **72**, 1311 (1952)〕。

(1) 瀉素型之蒽醌 Emodin-type Anthraquinones:

a. **大黃素 Chrysophanic acid** (1,8-Dihydroxy-3-methylanthraquinone) :

$C_{15}H_{10}O_4$；mp. 160°C ；黃色針柱晶；有昇華性；存在於大黃 *Rheum palmatum* L. var. *tanguticum* M; *Rheum officinale* Bail, 狹葉番瀉 *Cassia angustifolia* Vahl.，尖葉番瀉 *Cassia acutifolia* Dehile, *Rhamnus purshiana* DC. (*Cascara sagrada*)，何首烏 *Polygonuu multiflorum* ，黃槐 *Cassia glauca*，羊蹄 *Rumex japonicus*。

b. **瀉素；Emodin** (Frangula-emodin, 6-Hydroxychrysophanic acid)：

$C_{15}H_{10}O_5$ ； mp. 257°C ；橙色針晶；有昇華性。存在於 *Rheum emodi*, Senna, *Rhamnus frangula* L. (Frangula) 中。[1]

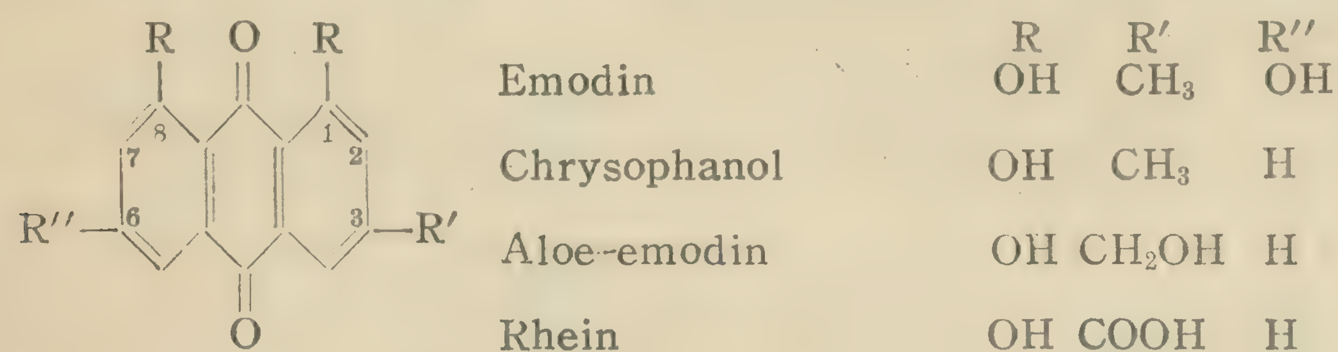
又 Frangula 之配醣體爲 Frangulin (Fmodin-rhamnoside) *Polygonum cuspidatum*, 虎杖根 *Reynoutoria japonica* 之配醣體爲 Polygonine。

c. **蘆薈瀉素；Aloe-emodin** (1,8-Dihydroxy-3-oxymethylanthraquinone)：

$C_{15}H_{10}O_5$；mp. 224°C；爲橙色針晶；存在於蘆薈(*Aloe perry, Aloe barbadensis, Aloe ferox,*) 大黃， Senna 之中。其配醣體爲 Aloin (D-Arabinoside)。

d. **大黃素；Rhein** (1,8-Dihydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid)：

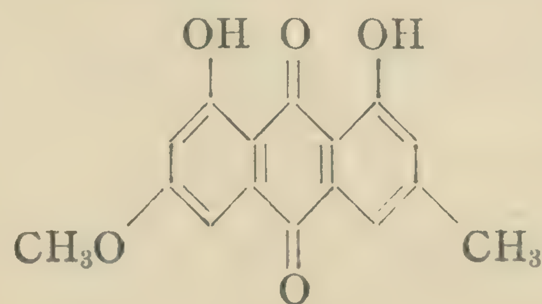
$C_{15}H_{18}O_6$；mp. 322°C；爲黃色針晶；富昇華性。爲大黃 [2] ， Senna 等之成分，能溶於 $NaHCO_3$，於 KOH 溶液中呈紅色，於 $Ca(OH)_2$，$Ba(OH)_2$ 溶液中呈紅色沉澱。



	R	R'	R''
Emodin	OH	CH_3	OH
Chrysophanol	OH	CH_3	H
Aloe-emodin	OH	CH_2OH	H
Rhein	OH	COOH	H

e. **Physcion** (Emodin-mono-methylether)：

$C_{16}H_{12}O_5$；mp. 207°C；橙黃色結晶；存在於大黃及 *Physcia* 屬之地衣中。[3]

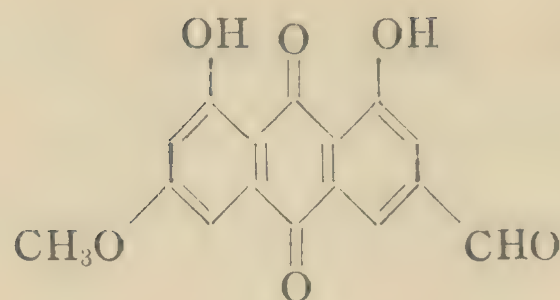


f. **Fallacinal**

mp. 250°～252°C；爲 *Teloschiste falvicans* 之成分。[4]

---

1) 〔Oesterle: Ar. Ph. **246**, 311 (1911)〕。
2) 〔Oestule: Ar. Ph. **245**, 549 (1907; 松岡：生藥誌，**15**, 113 (1961)〕。
3) 〔Erder, Hauser: Helv. **8**, 140 (1625)〕。
4) 〔Rajagopalm: C.A. **53**, 18201 (1959); Proc Indian Acad. Sci., **49 A**, 1(1959〕。

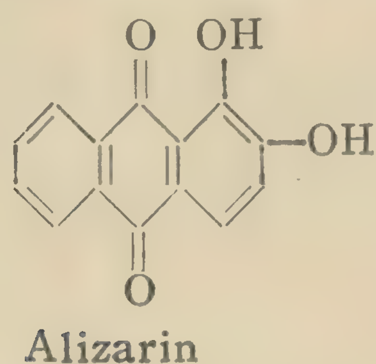


(2) 茜素型之蒽醌 Alizarin-type Anthraquinones:

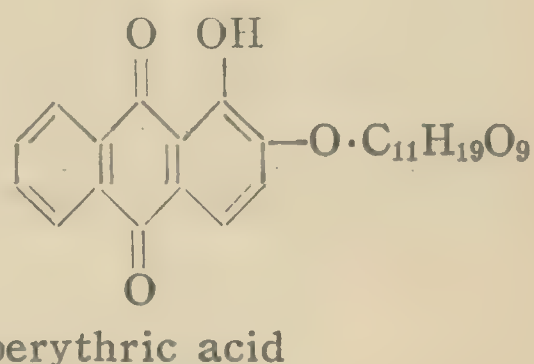
a. **茜素；Alizarin** (1,2-Dihydroxyanthraquinone)：

$C_{14}H_8O_4$；mp. 290°C；爲橙紅色針晶。

存在於西洋茜 *Rubia tinctorinm*，印度茜 *Rubia munjista* 中，其配醣體 Ruberythric acid (Rubianic acid)。



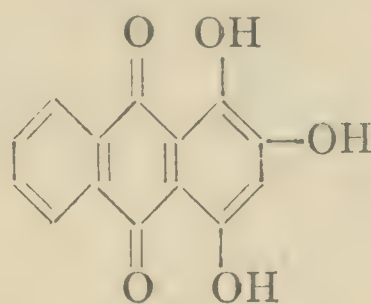
Alizarin



Ruberythric acid

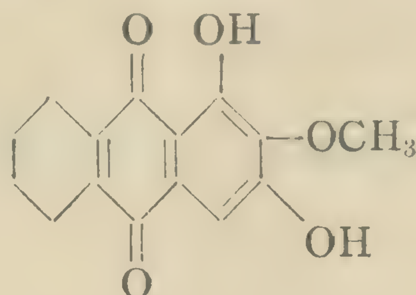
b. **紫色素；Purpurin** (1,2,4-Trihydroxyanthraquinone)：

mp. 253°C；橙紅色針晶；含於 *Rubia* 屬中。



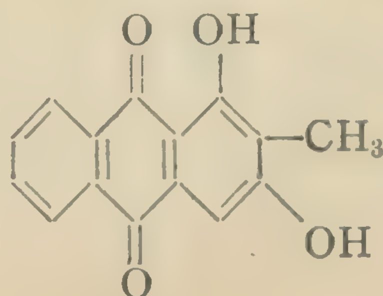
c. **紫檀素；Santalin** (1,3-Dihyhroxy-2-methoxy-5,6,7,8-tetrahydroanthraquinone)：

mp. 104°C；爲紅褐色針晶。於紫檀材 *Pterocarpus santalinus* 中存在。



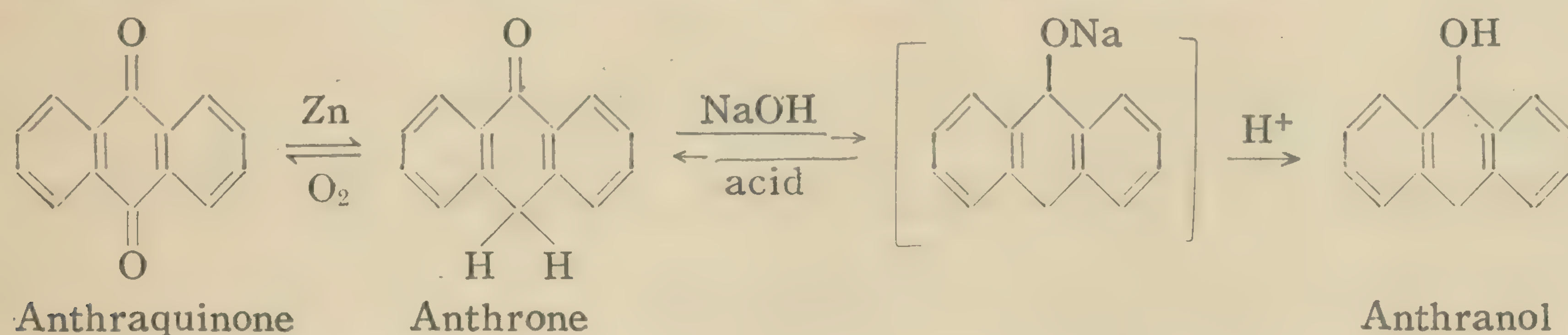
d. **甲基茜素；Rubiadin** (1,3-Dihydroxy-2-methylanthraquinone)；

mp. 271°C；黃色結晶；存在於 *Rubia* 屬中。



4. 蒽　酮，蒽　酚
Anthrone, Anthranol

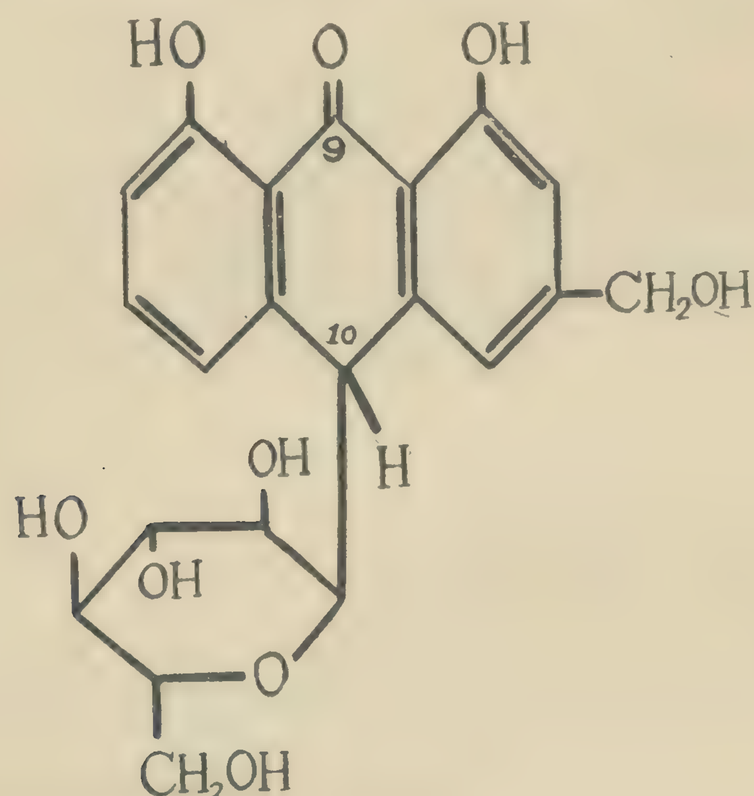
Anthraquinone 被 Zn 及 HAc 還原，卽產生 Anthrone；又Anthrone 爲 Enol-type 之 Anthranol，可溶於 Alkali solution，兩者於空氣中氧化，則又回復成 Anthraquinones。Anthraquinone 與 Anthrone 等廣佈於植物界中， 總稱爲 Anthraquinoids。



Anthrone 爲粘膜的刺戟劑，內服有劇烈的催吐作用；又含有 Anthraquinone 之新鮮生藥，亦含有微量的 Anthrone 。[1]

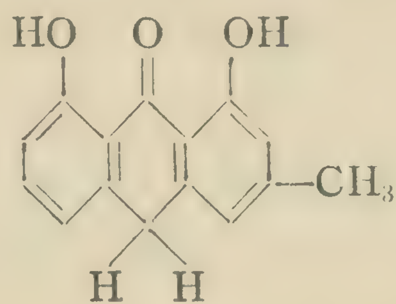
(1) **蘆薈素 Aloin** (Barbalonin, Aloe-emodin-anthrone-arabinoside):

$C_{20}H_{20}O_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O$；爲黃色結晶；存於 *Aloe* 屬諸種之葉汁中。[2]



(2) **大黃酚蒽酮 Chrysophanol-anthrone:** [3]

$C_{15}H_{12}O_3$；mp. 201°C；爲 Chrysarobin (*Ardira araroba* 莖幹腔中的蓄積物) 之成分。



除以上各成分外，於 Frangula ，大黃、羊蹄根、虎杖根、鼠李子 (*Rhamnus japonica* 之果實) 等新鮮生藥中，皆有 Anthraquinone 如 Emodih-anthrone (mp. 252°C) 及 Rhein-anthrone (mp. 270°) 等。

1) 〔刈米、月田：藥誌 **74**, 232 (1954)〕。
2) 〔Mühlemann: PAH **27**, 17 (1952)〕。
3) 〔Naylor: JACS **53**, 4116 (1931)〕。

5. 二　蒽　酮
Dianthrone

植物成分中，二分子之 Anthraquinone 或 Anthrone 脫氫後結合而成的。

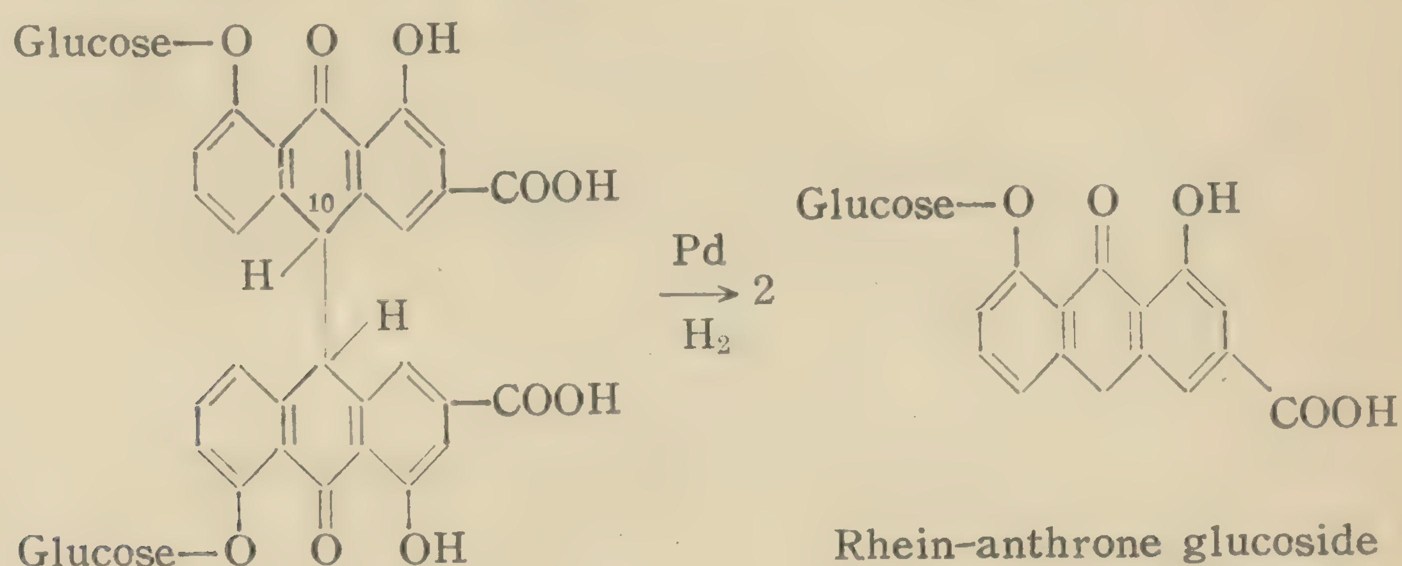
(1) 番瀉葉苷 Sennoside (Bis-rheinanthrone diglucoside):

$C_{42}H_{38}O_{20}$；鮮黃色結晶；由於 C^{10} 及 $C^{10'}$ 位之異構關係，有A、B兩立體異構物。

Sennoside A，mp. 200°～240°C；$[\alpha]_D^{20}$ −164° (acetone),

Sennoside B；mp. 180°～186°C；$[\alpha]_D^{20}$ −100°。

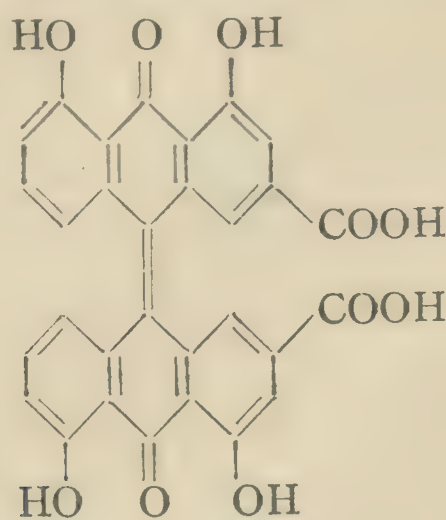
Sennoside 爲 Senna (*Cassia angustifolia* 葉) 之瀉下成分。加酸水解後，產生黃色無晶形之 Aglycone; Sennoside 被 CrO_3 氧化則有 Rhein 生成。[1]



Rhein-anthrone glucoside

(2) 二大黃素 Dirhein:

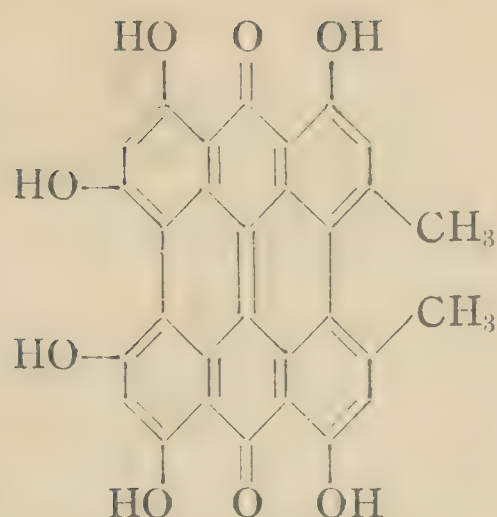
$C_{30}H_{16}O_{10}$；mp. 316°～319°C；含於葵葉大黃 *Rheum palmatum* 中。[2]



(3) 小連翹素，Hypericin (Bis-emodinanthrone):

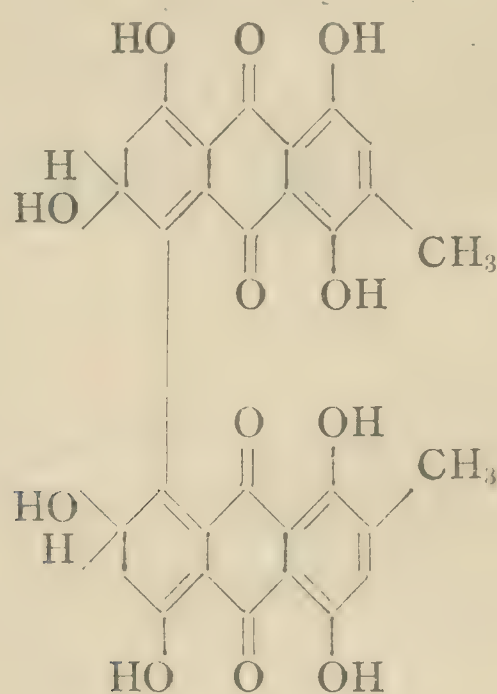
$C_{30}H_{16}O_8$；mp. >330°C；*Hypericaceae*之小連翹*Hypericum erectum* [3]，及 *Hypericum perforatum* 乾草中 [4] 皆存有之。

1) 〔A.Stoll, Ber. Becker, A.Helfenstein: Helv. **33**, 313 (1950)〕。
2) 〔Hörhammet:Arch.pharm. 292/64, 591 (1959)〕。
3) 〔刈米、河野：藥誌，**73**, 204 (1953)〕。
4) 〔Brockmann: Ann. **553**, 1 (1942); Ber. **84**, 533, 865 (1951)〕。



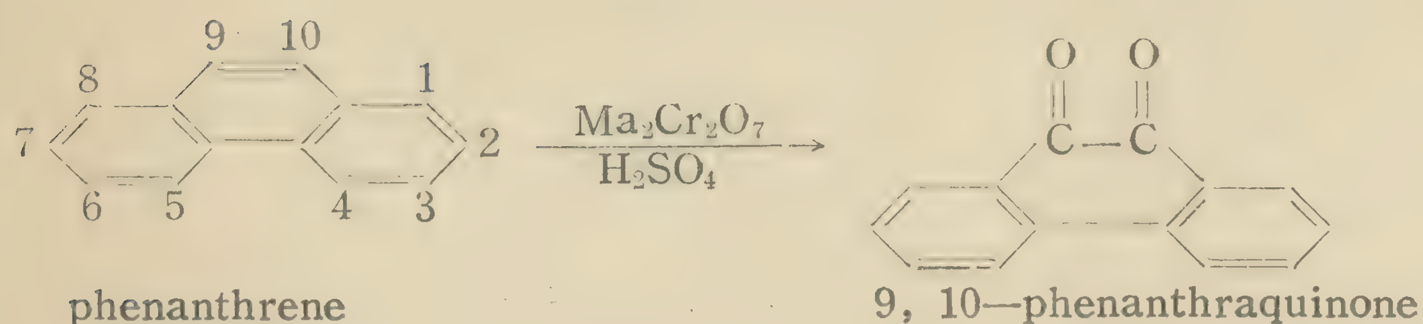
(4) **Luteoskyrin** (Bis-dihydro-emodin):

mp. 273°C (decomp.)；黃色針晶；是黃麴有毒黴 *Penicillium islandicum* 所滋生的有害物質。[1)]



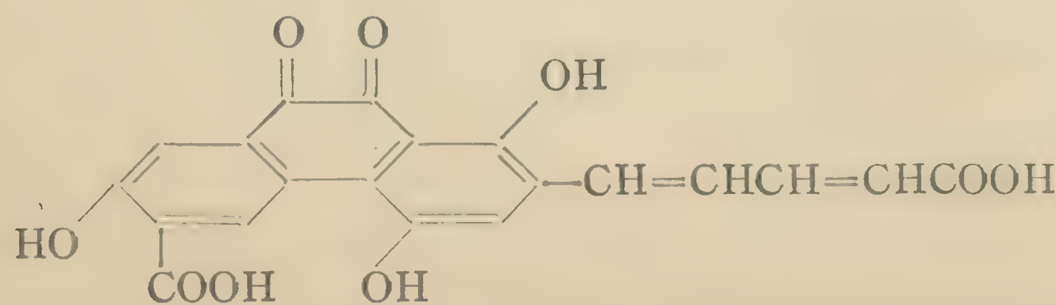
6. 菲 醌

Phenanthrenequinone



(1) 眞菌酸 Telephoric acid:

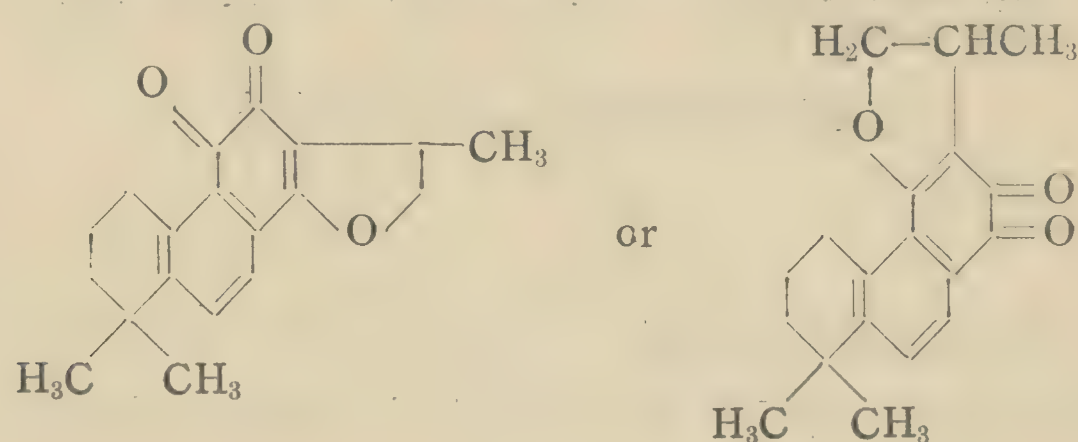
$C_{20}H_{12}O_9$；mp. >360°C；黑色金屬先澤的柱晶，為 *Telephora*（眞菌類），*Lobaria*（地衣）中之成分。



1) 〔山本、金友、谷道、菊井：藥誌 **76**, 670 (1956)〕。〔S.Shibata, J. Kitagawa: Chem. Pharm. Bull. 8, 884 (1960)〕。

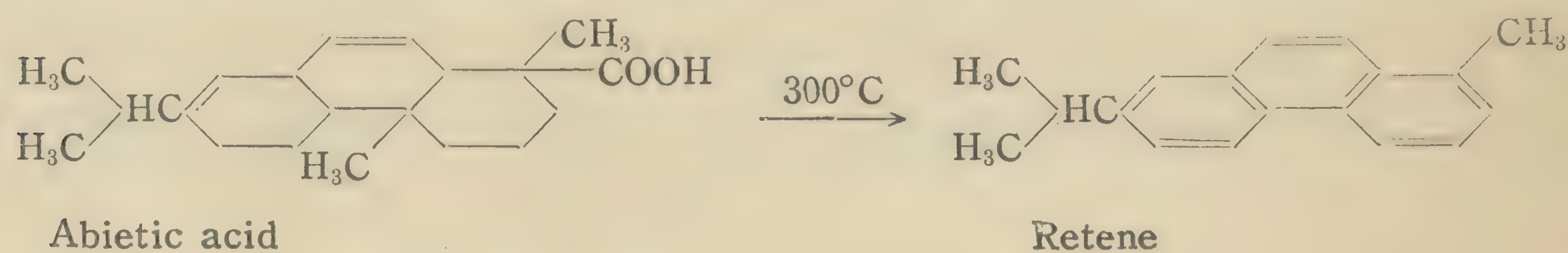
(2) 隱丹參酮 Krypto-tanshinone:

$C_{19}H_{20}O_3$；mp. 191°C；橙色板晶：爲丹參 *Salvia miltiorrhiza* 之色素成分。[1]



(3) Retene (1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrene):

mp. 98°C；由松脂之高沸點部份或 Abietic acid 起 Dehydrogenation 而得。



1) 〔瀧浦：藥誌 **61**, 475 (1941)〕。

第十五章 芳香族醇
Aromatic Alcohols

Aromatic alcohol 是 Benzene ring 的側鏈上，含有 Hrdroxyl group 的化合物；其 Hydroxyl group 與 Phenolic －OH 不同，是屬於 Aliphatic alcohol 上的。

1. 苄醇 Benzyl alcohol:

$C_6H_5CH_2OH$；bp. 206°C；於 Jasmin oil（*Jasminum grandiflorum* 素馨花之精油）中，含 6％；其他的 Ylang-ylang oil, Cassia oil, Clove oil 中，皆含有 Benzyl-alcohol。

Benzyl alcohol 可用以各種人造花精油調合劑，保留劑等，放置空氣中，則產生有香氣的 Benzaldehyde。

2. 桂皮醇 Cinnamic alcohol (Styrone):

$C_6H_5CH=CHCH_2OH$；mp. 33°C；bp. 258°C；爲流動蘇合香 (*Styrax liquidus*) ester 之主成分。

3. β-苯醇 β-Phenylalcohol:

$C_6H_5CH_2CH_2OH$；bp. 221°C；富淡玫瑰香味，存在於 Rose oil, Geranium oil, 橙花油中。

4. 茴香醇 Anisyl alcohol (*p*-Methoxybenzyl alcohol):

mp. 25°C；bp. 259°C；存在於 Vanilla 果實，爲Lilac 系香料原料，由 Anisaldehyde 之接觸還原可以得到。



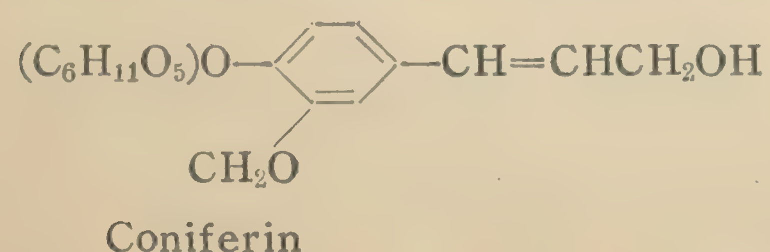
5. 羊躑躅醇 Rhododendrol:

mp. 82°C；存於石楠葉，白樺皮等之配醣體 Rhododendrin 中。[1]

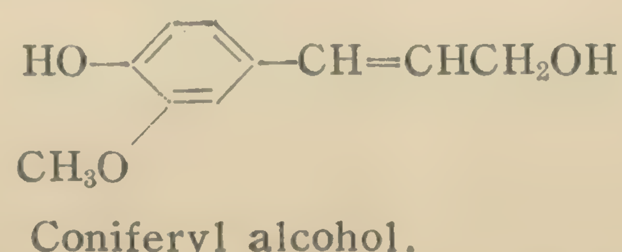


6. 松柏醇 Coniferyl alcohol:

mp. 74°C；含於松科植物木部的配醣體 Coniferin 中。



Coniferin

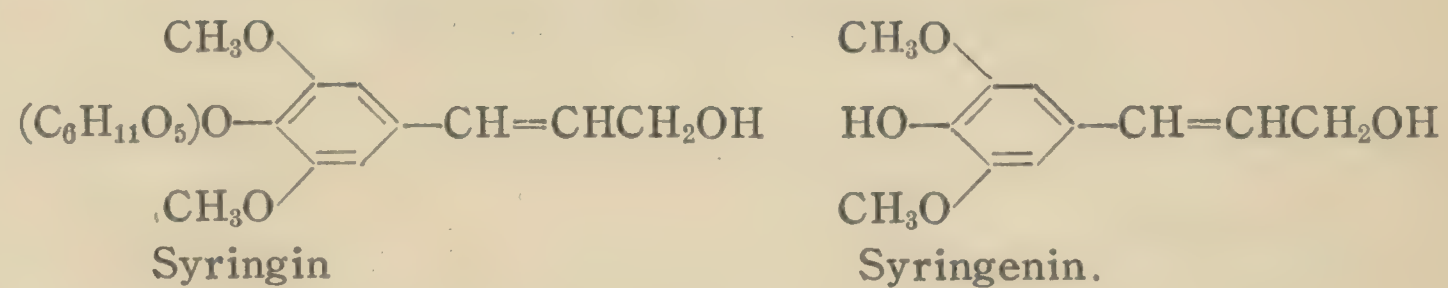


Coniferyl alcohol.

1) 〔金：藥誌：**62,** 455 (1942)；**63,** 103(1943)〕。

7. Syringenin (5-Methoxy-coniferyl alcohol):

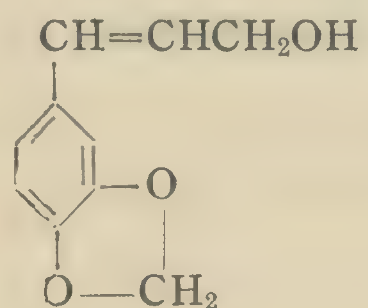
無晶形物，含於 Lilac (*Syringa vulgaris*), 女貞 (*Ligustrum japonicum*) 等之葉的配醣體 Syringin 中。



Syringin　　　　Syringenin.

8. 畢澄茄苦素 Cubebin:

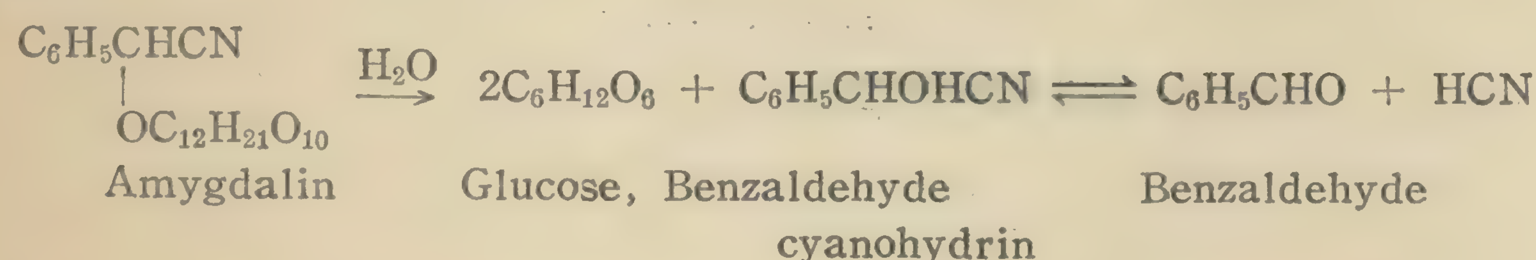
$C_{20}H_{20}O_6$ mp. 125°C，於 *Piper Cubeba* 中含量約2.5%。



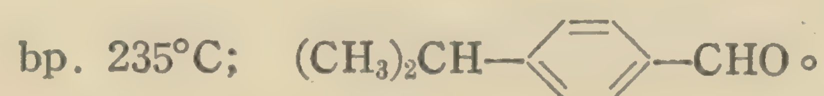
第十六章　芳　香　族　醛
Aromatic Aldehydes

1. 苯甲醛 Benzaldehyde:

C_6H_5CHO；bp. 179°C；由配醣體 Amygdalin, Prunasin 分解後的產物。*Prunus* 屬植物之種子中。



2. 百里香醛 Cuminaldehyde (Cuminal):



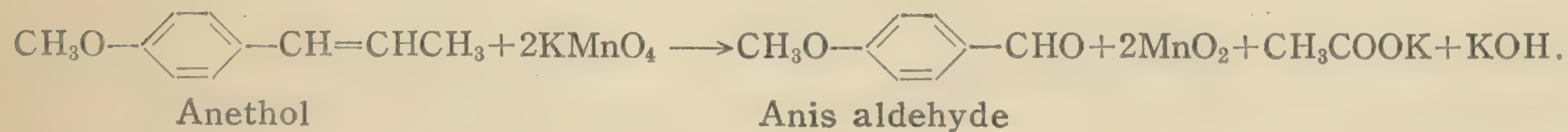
爲 Cumin oil〔*Cuminnm cyminum* (*Umbelliferae*)〕之主成分。Cyclamen-alaehyde 之合成原料。

3. 桂皮醛 Cinnamic aldehyde:

bp. 252°C；$C_6H_5CH=CHCHO$；爲重要的香料，於桂皮油 (Cassia oil) 中，含量約70～90%。[1)]

4. 茴香醛 Anis aldehyde:

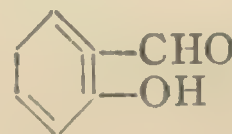
bp. 248°C；Star anis oil, Vanilla oil 於空氣中氧化可得到，又 Anethol 氧化後亦可產生。



含 Anis aldehyde 之香料通稱 Aubepine。

5. 水楊醛 Salicylaldehyde:

bp. 197°C；存在於 *Spiraea*屬之配醣體Spiraein中；是合成 Coumarin 及製造 *o*-Cresel 的原料。[2)]



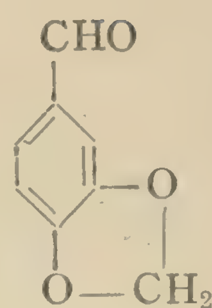
6. Heliotropin (Piperonal, 3,4-Methylendioxybenzaldehyde):

mp. 37°C；bp. 263°C；是 *Spiraea ulmaria, Rabinia pseudoacacia* 花精油中的成分；

1) 〔Bertagini: Ann. **85**, 271 (1853); Hill: JACS. **46**, 2236 (1924)〕。
2) 〔Raschig: DRP 233, 631 (1909)〕。

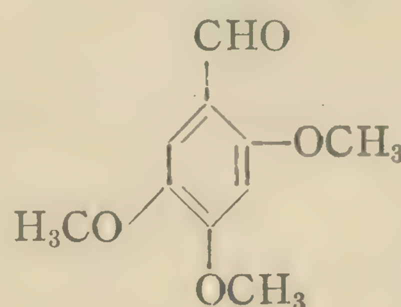
工業上由 Safrol 鹼化生成的 Isosafrol 被 CrO_3 氧化以大量製造。

Heliotropin 爲香料的原料，並可做 Strychnine 的解毒劑。



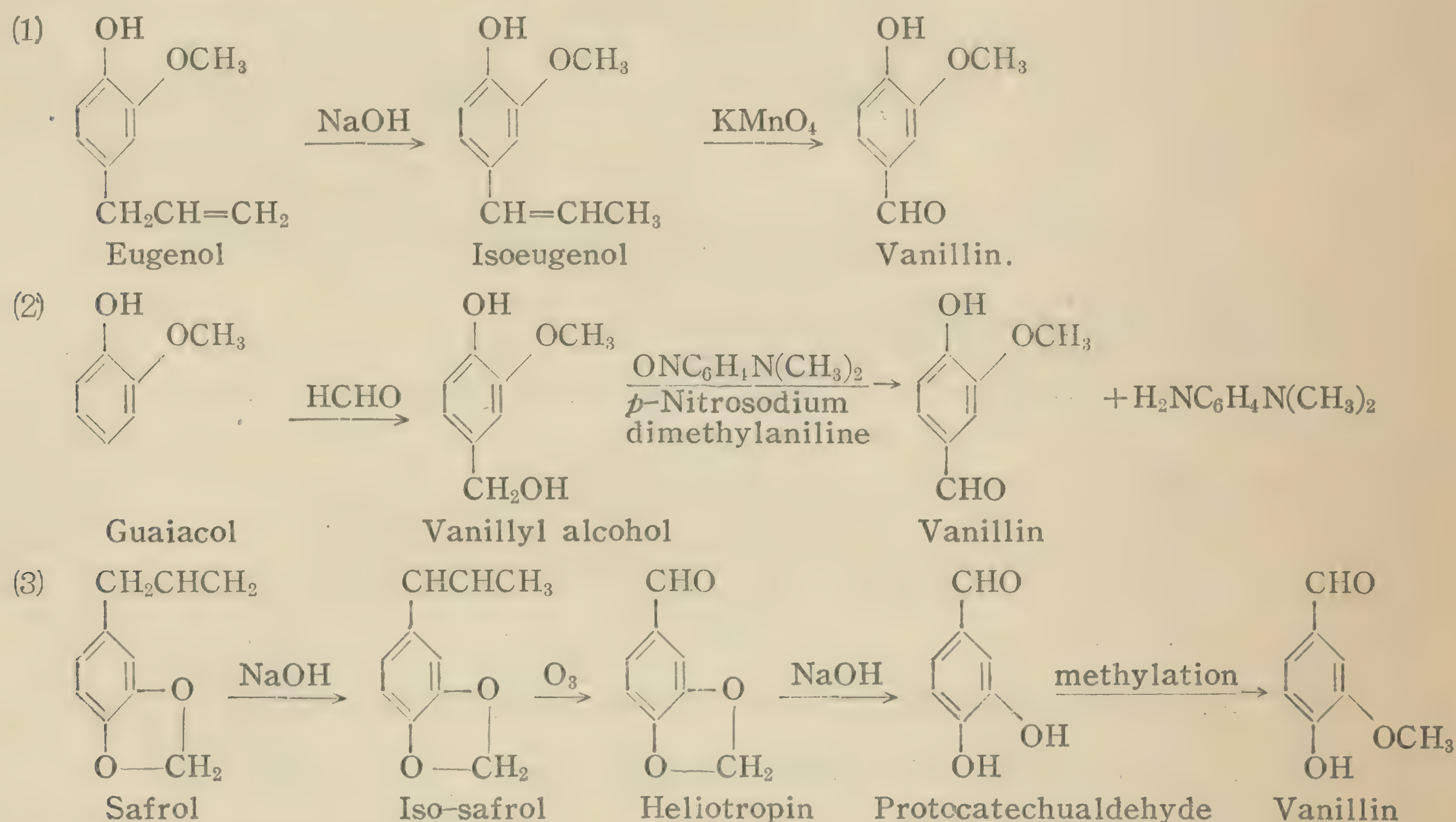
7. 杜衡醛 Asaryl aldehyde:

mp. 114°C，乃Asarone（*Asarum blumei*根莖中精油的主成分）經$KMnO_4$氧化後的產物。



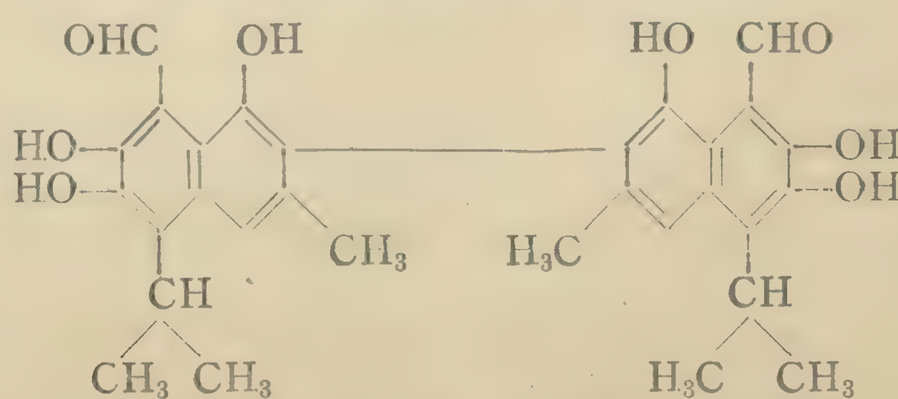
8. 香莢醛 Vanillin:

$C_8H_8O_3$；mp. 83°C；bp. 170°C；存在於 Vanilla beans (*Vanilla planifolia*) 的配醣體 Glucovanillin 中；又可由 Pulp 廢液中的 Lignin 分解得到。再由以下的合成法，亦可製造 Vanillin。



9. 棉子油酚 Gossypol: [1]

$C_{30}H_{30}O_8$；mp. 184°C；存在於*Gossypium* 中。爲 Sesqui terpene 系物質。

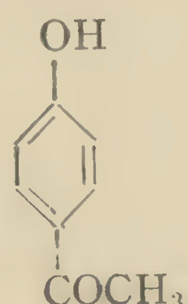


1) [R. Adamus, et al.: JACS, **63**, 2439 (1941)]。

第十七章 芳 香 族 酮
Aromatic Ketones

1. 雲杉酚 Piceol (*p*-Hydroxyacetophene):

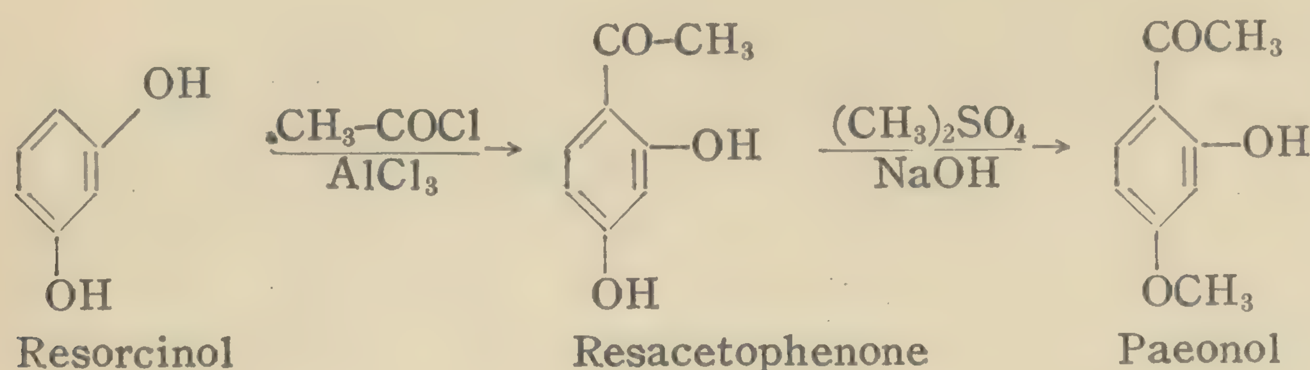
$C_8H_8O_2$; mp. 110。C ; 含於 *Picea excelsa*，及 *Salix* 等的配醣體 Picein 中。



2. 牡丹酚 Paeonol (Resacetophenone-methylether):

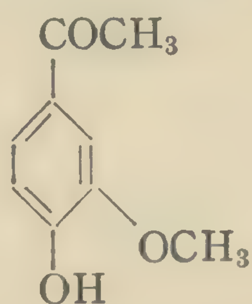
$C_9H_{10}O_3$; mp. 52°C ; 富優美香味 ; 存在於牡丹皮 (*Paeonia moutan*) 中之配醣體。[1]

〔合成〕[2]



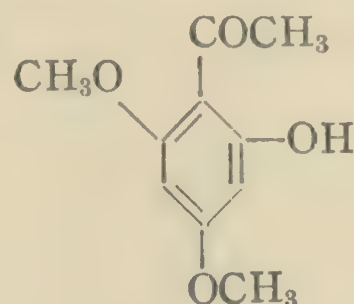
3. 加拿大麻素 Acetovanillone (Apocynin):

$C_9H_{10}O_3$; mp. 116°C ; bp. 234°C ; 存在於美國產 *Apocynum cannabinum* 中。

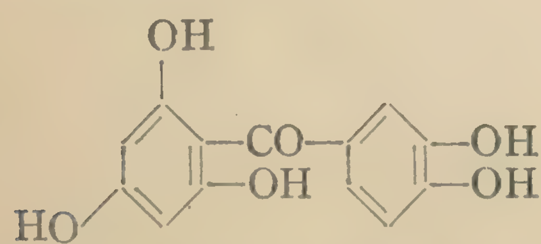


4. 秦椒素，Xanthoxylin (Phloroacetophenone-dimethylether):

$C_{10}H_{12}O_4$; mp. 83°C ; 存在於中國產山椒 *Xanthoxylum alatum* ; 高砂菊 *Blumea balsamifera* 中。



5. Maclurin:



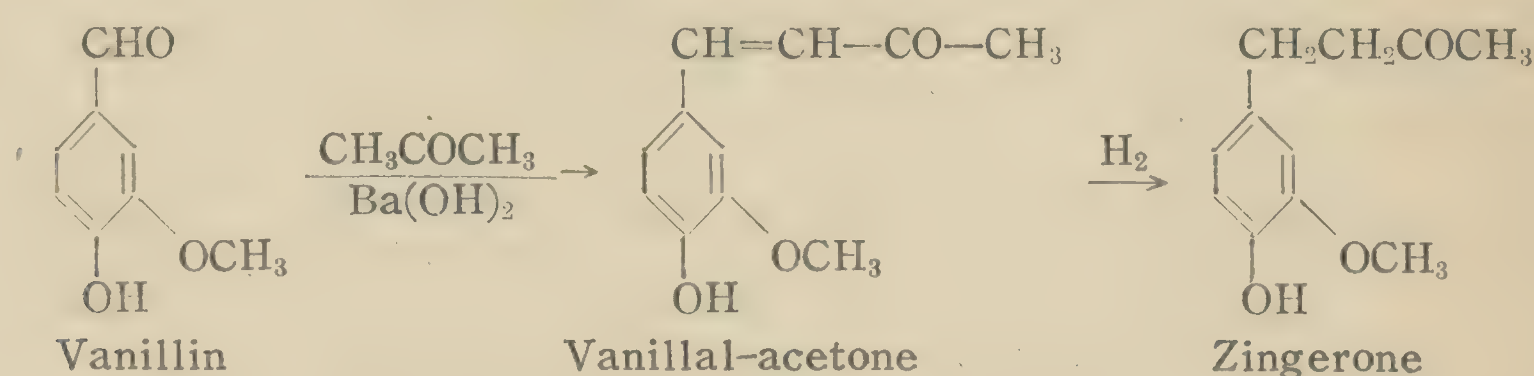
mp. 222°C ; 黃色結晶 ; 與黃色素 Morin 共存於巴西產的染料材 *Morus tinctoria* (=*Maclura tinctoria*, *Moraceae*) 中。

1) 〔長井 : 日化總，I. **188**, 164〕
2) 〔刈米、高橋、高石 : 藥誌 **76**, 917, 920 (1956)〕

6. 薑酮 **Zingerone** (4-Hydroxy-3-methoxybenzylacetone):

$C_{11}H_{14}O_3$；mp. 41°C；bp. 186°C；爲生 薑 *Zingibra officinale* 之辛味成分。[1]

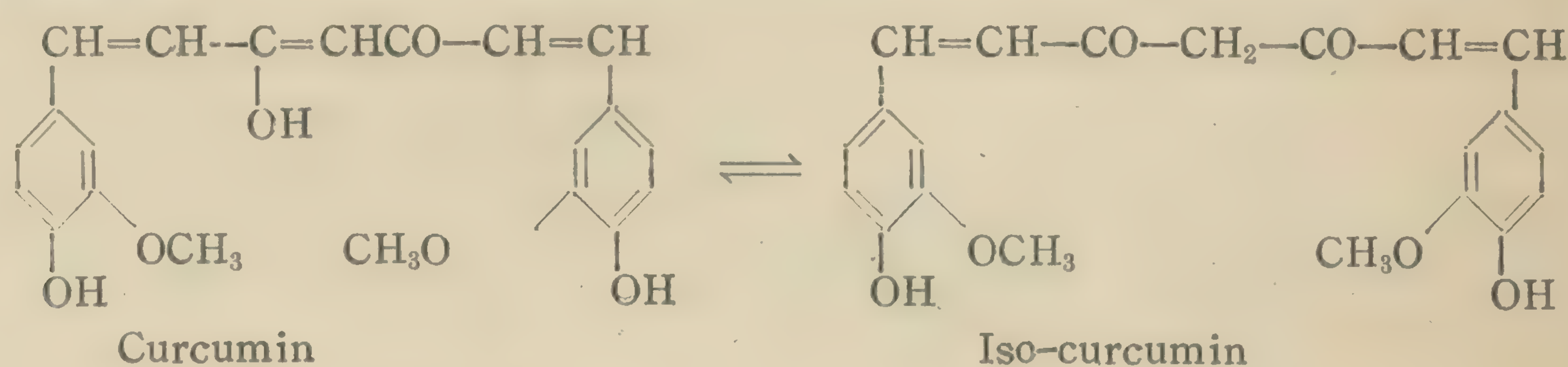
〔合成〕



Vanillin Vanillal-acetone Zingerone

7. 薑黃色素 **Curcumin:**

mp. 183°C，橙黃色結晶；於鬱金 *Curcuma longa* 之根莖中佔0.3%；對 $FeCl_3$ solution 之呈色反應極爲明顯。是 Diferuloyl-methane (Iso-curcumin) 之 Enol 型化物。

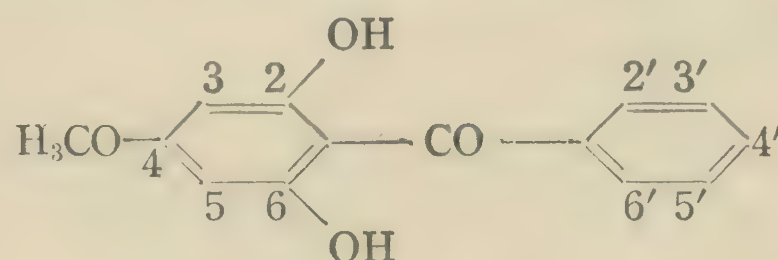


Curcumin Iso-curcumin

※ Cortex Coto 之成分：(8～12屬之)

8. 柯多素 **Cotoin** (Phlorobenzophenone-4-methylether):

$C_{14}H_{12}O_4$；mp. 131°C；鮮黃結晶。爲南美產之 *Nectandra coto* 樹皮之成分，爲收歛止瀉劑。



9. 甲基柯多素 **Hydrocotoin** (Cotoin-2-methylether):

$C_{15}H_{14}O_4$；mp. 98°C。

10. 原柯多素 **Protocotoin** (3′,4′-Methylenedioxy-2-methylcotoin):

$C_{16}H_{14}O_6$；mp. 140°C。

11. 柯多素礎 **Cotogenin** (3′,4′-Dihydroxy-2,6-dimethylcotoin):

mp. 220°C

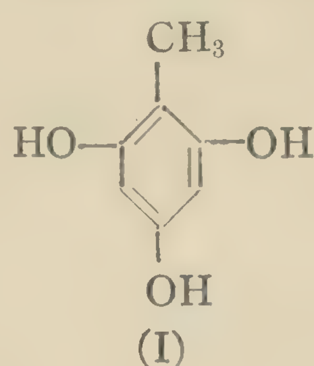
12. 甲基原柯多素 **Oxyleucotoin** (Protocotoin-6-methylether):

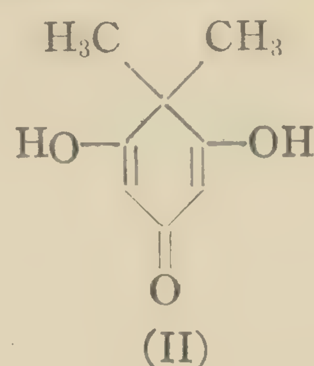
$C_{17}H_{16}O_6$；md. 135°C

1) 〔野村：東北理報 **7**, 69 (1913); **18**, 661 (1929)〕。

※ 綿馬根之成分 (13～16屬之)

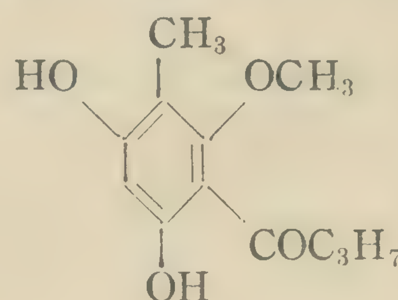
Boehm 等，由綿馬 *Dryopteris filixmas; Dryopteris crassirhizoma* 之根莖中，抽取出 Monomethylphloroglucinol (I), *gem*-Dimethylphloroglucinol (II)之 Acyl derivatives 等成分 [1]，並與 2 ～3 分子的 $-CH_2-$ ，$>CH-$ 結合而成的化合物。[2]


(I)


(II)

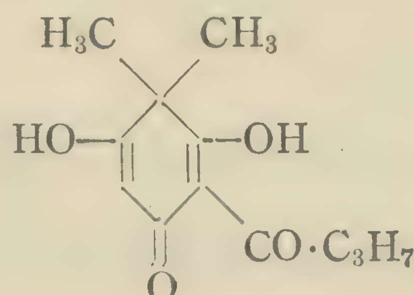
13. 綿馬酚 Aspidinol:

$C_{12}H_{16}O_4$; mp. 143°C ; 黃白色結晶 ; 對氯化鐵溶液 $FeCl_3$ solution 呈暗綠色反應。



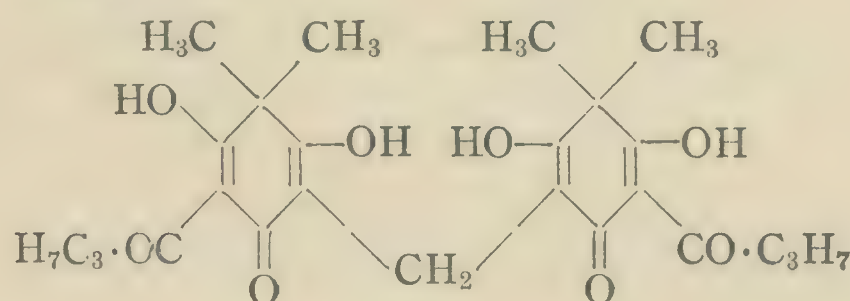
14. 綿馬酮丁酸 Filicinic acid butanone:

$C_{12}H_{16}O_4 \cdot H_2O$; 無色板晶 ; mp. 149.5°C。[3]



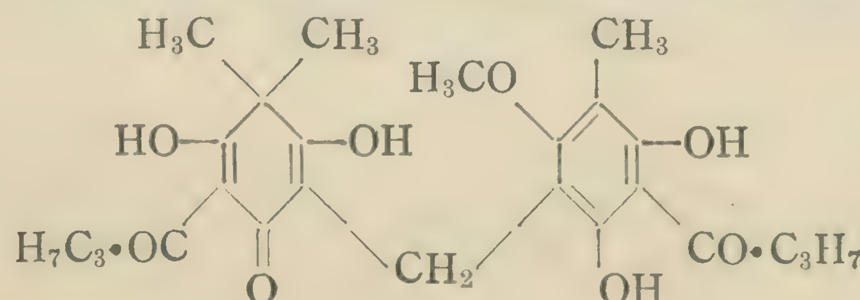
15. 白綿馬素 Albaspidin (Methylene-bis-filicinic acid butanone):

$C_{25}H_{32}O_8$; mp. 14 °C ; 爲强驅蟲劑。[4]



16. 綿馬素 Aspidin:

$C_{25}H_{32}O_8$; mp. 124.5°C ; 淡黃色結晶。 *Dryopteris erythrosora* 主成分。[5]



1) 〔Robertson: JCS **1933**, 1617〕
2) 〔Boehm: Ann. **329**, 269, 323, 328 (1902); Aebi: Helv. **40**, 266 (1957)〕
3) 〔Riedl: Ber. **87**, 805 (1954); Ann. **585**, 32, 209 (1954); 稻垣、久田、小川、野呂：藥誌 **76**, 1258, 1261 (1956); **81**, 302 (1961)〕。
4) 〔Riedl: Ber. **89**, 2596 (1956)〕。
5) 〔稻垣、久田、野呂：藥誌 **81**, 302 (1961)〕。

17. 茵陳蒿素 Capillin:

mp. 81°；存於 *Artemisia capillaris* 中；$C_6H_5-CO-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$。

18. 茵陳蒿酮 Capillone:

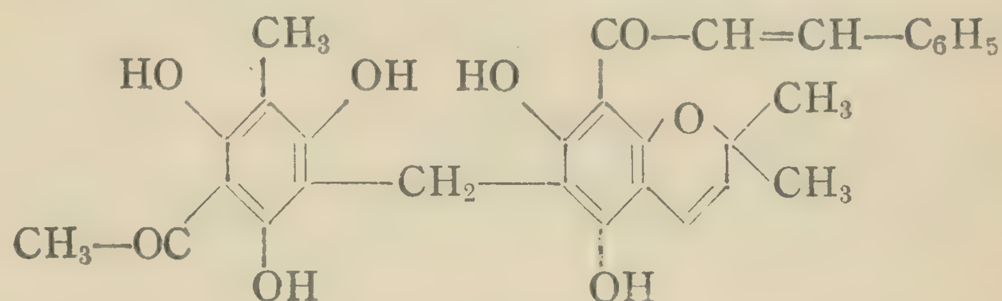
$C_6H_5-CO-CH=CH-CH=CH-CH_3$

含於*Artemisia capillaris* (*Compositae*) 之精油中有抗系狀菌作用。[1]

19. 呂宋木秋素 Rottlerin:

$C_{30}H_{28}O_8$，mp. 200°～208°C 紅色結晶。

Kamala (*Mallotus Philippinensis*) 之成分，縧蟲驅除藥。[2]



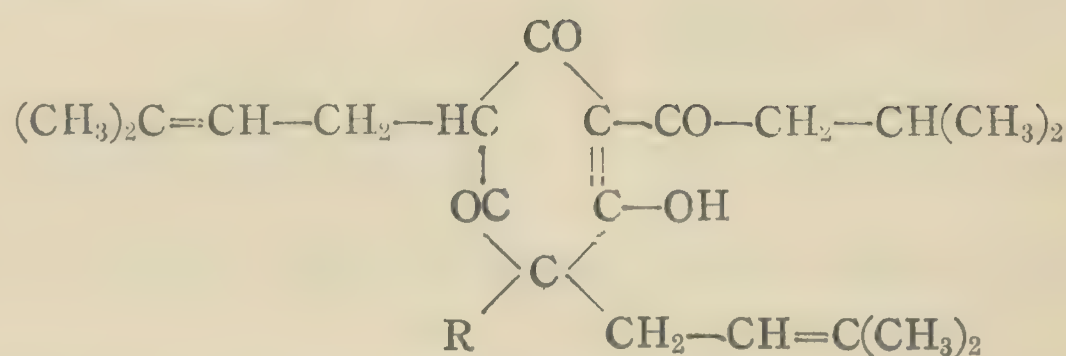
20. 副蛇麻酮 Humulone:

$C_{21}H_{30}O_5$, mp. 55°C

21. 蛇麻酮 Lupulone:

$C_{26}H_{38}O_4$, mp. 92°C

Humulus lupulus 之苦味成分。[3]



Humulone : R=—OH

Lupulone : R=(CH₃)₂C=CH—CH₂

1) 〔有馬、岡本：化誌 **51**, 780 (1930); 原田：化誌 **78**, 415, 1031 (1958); 今井：藥誌 **76**, 405 (1956)。
2) 〔Brockmann: Ann. **541**, 53 (1939)。
3) 〔Woellmer: Ber. **58**, 2012 (1925); Riedl: Ber. **85**, 692 (1952); Ber. **89**, 1863 (1956)〕

第十八章 芳香族酸
Aromatic Acids

1. 苯甲酸 Benzoic acid:

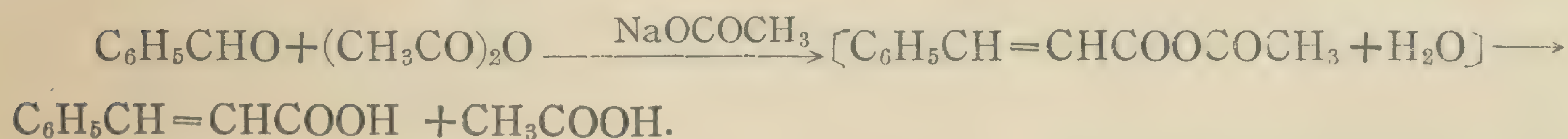
C_6H_5COOH，mp. 122.5°C；bp. 250°C；含於安息香 Benzoin (*Styrax benzoin* 等之樹脂)，Cow berry 果實，芍藥根 *Paeonia albiflora* var. *trichocarpa* 中。[1]

2. 桂皮酸 Cinnamic acid (β-Phenylacrylic acid):

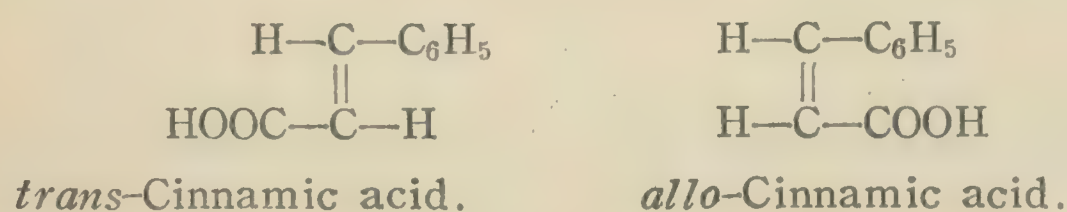
有 *trans*- 及 *cis*- 兩種型。*trans* 體的 mp. 133°C，bp. 300°C，含於安息香，蘇合香，Peru-balsam (*Myroxylon pereirae*)，Tolu-balsam (*Myroxylon balsamum*) 等，其 methylester 是松茸的香味成分之一，通常植物中之 Cinnamic acid 爲 *trans* 型。

cis 型的桂皮酸卽 *allo* Cinnamic acid (mp. 32°C，42°C，58°C，28°C)，存在於古柯葉 (Coca leaves) 中。

Cinnamic acid 可以用 Perkin method 合成：



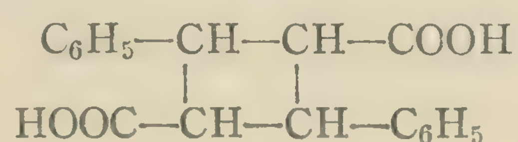
$$C_6H_5CHO+(CH_3CO)_2O \xrightarrow{NaOCOCH_3} [C_6H_5CH=CHCOOCOCH_3+H_2O] \longrightarrow C_6H_5CH=CHCOOH + CH_3COOH.$$



trans-Cinnamic acid. *allo*-Cinnamic acid.

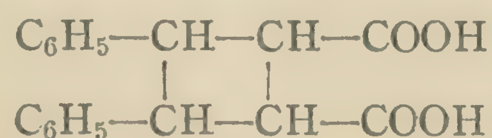
3. α-秘魯古柯酸 α-Truxillic acid (Bis-Cinnamic acid):

mp. 274°C；存在於 Coca leaves 的 Truxilline (Methyl ecgonin 之 ester) 中。由於 C_6H_5-，-COOH，-H 配置方向的不同，而有五種異構物。



4. β-秘魯古柯酸 β-Truxinic acid:

mp. 210°；含於 Coca leaves (*Erythroxylon Coca*) 中。



5. 莨菪酸 Tropic acid (α-Phenyl-hydroacrylic acid):

mp. 118°C；是 Atropine 的加水分解產物，與 HCl 或 $Ba(OH)_2$ 加熱，則生成 Atropic

1) 〔Wenzel, Heskell: JAPA, **41**, 162 (1952)〕。

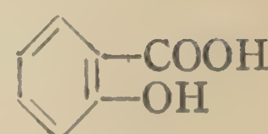
acid (α-Phenyl-acrylic acid)。



Tropic acid　　　　Atropic acid

6. 水楊酸 Salicylic acid:

mp. 159°C；於冬綠樹 *Gaultheria procumbens* 之 Winter green oil，樺木 *Betula lenta* 之 Birch oil 中；於植物體內，成 methylester 存在。



7. 對-羥苯甲酸 *p*-Hydroxy-benzoic acid:

mp. 214°C；含於梓 (*Catalpa ovata*) 之果實中。



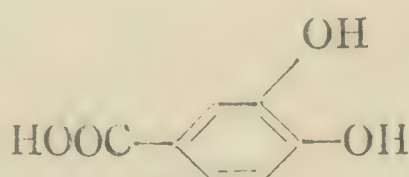
8. 茴香酸 Anisic acid:

mp. 184°C；於茴香油 (Anise oil)，等精油中，與 (Anethol) 共存；其 Ethylester之 mp. 8°C；是山奈 *Hedychium spicatum*，良薑 *Alpinia officinarum* 之精油的主成分。

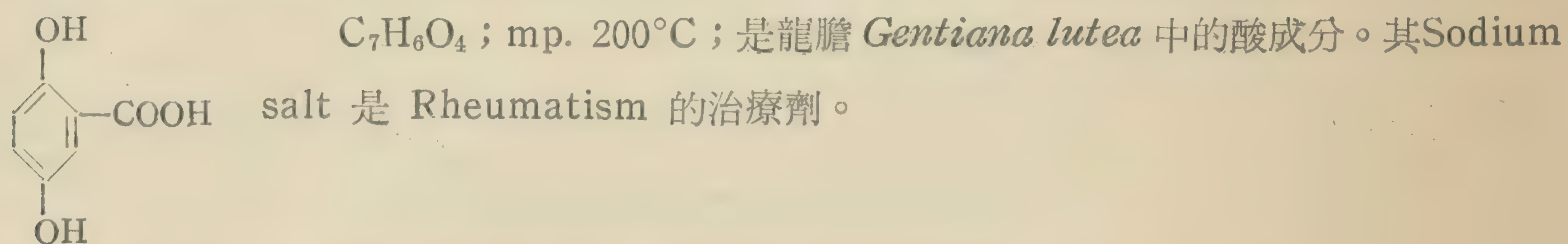


9. 原兒茶酸 Protocatechuic acid (3,4-Dihydroxy-benzoic acid):

mp. 206°C ；存在於大茴香 *Illicium verum*， *Illicium anisatum* 中。



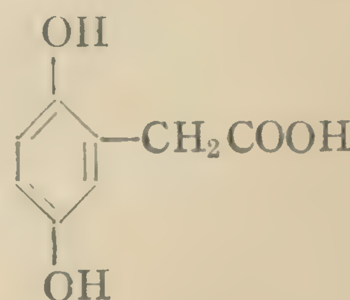
10. 龍膽酸 Gentisic acid (5-Hydroxy-salicylic acid):



$C_7H_6O_4$；mp. 200°C；是龍膽 *Gentiana lutea* 中的酸成分。其Sodium salt 是 Rheumatism 的治療劑。

11. 尿黑酸 Homogentisic acid (2,5-Dihydroxyphenyl acetic acid):

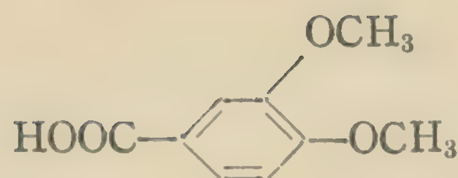
$C_8H_8O_4 \cdot H_2O$ ；柱晶； mp. 152°C (Anhydrate) ；是植物新芽中的成分；存在於筍，半夏 *Pinellia ternata* ，。[1)]



12. 藜蘆酸 Veratric acid (Protocatechuic acid-dimethylether):

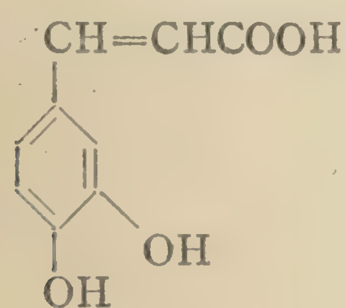
mp. 179°C；含於 *Veratrum sabadilla* 種子中。

1) 〔長谷川：生化學 **30**, 706 (1958); **31**, 308, 311 (1959)〕。

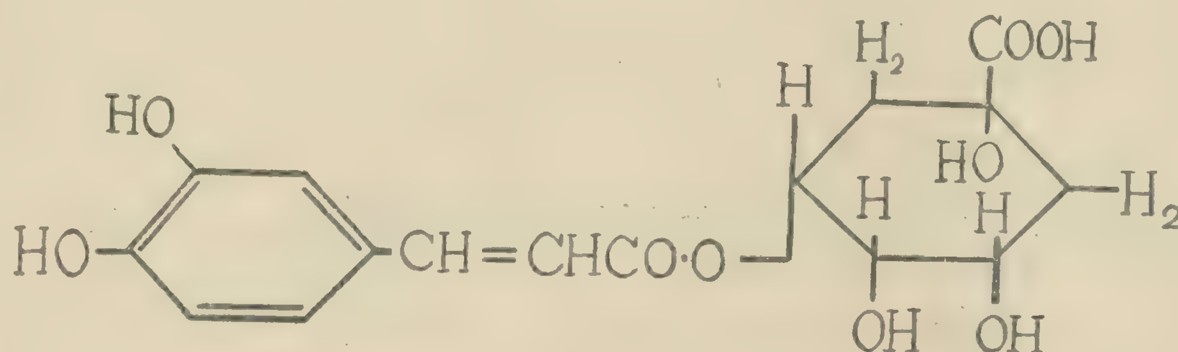


13. 咖啡酸 Caffeic acid (3,4–Dihydroxy–cinnamic acid):

mp. 195°C；含於毒芹 *Cicuta virosa, Arthemis nobilis* 中；咖啡中之 Chlorogenic acid 鹼化亦可產生。



Caffeic acid



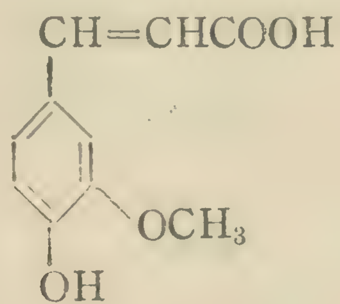
Chlorogenic acid (Caffeic acid+Quinic acid).

14. 阿魏酸 Ferulic acid:

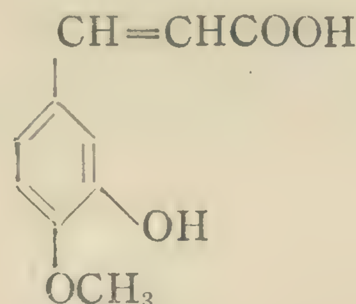
mp. 173°C；爲阿魏 *Asa foetida* 之成分。

15. 異阿魏酸 Iso–ferulic acid (Hesperitinic acid):

mp. 228°C；爲 Hesperidin 的分解產物。



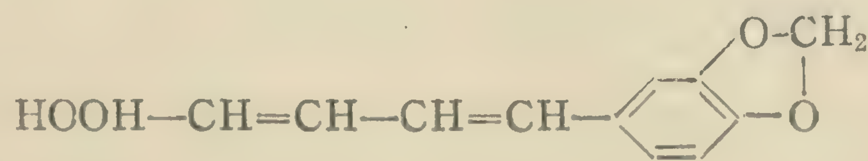
Ferulic acid



Iso–ferulic acid.

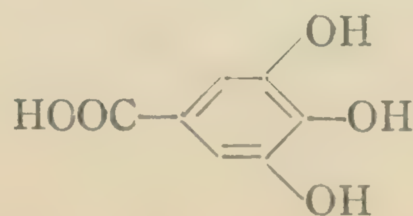
16. 胡椒酸 Piperic acid:

mp. 217°C；存在於胡椒 *Piper nigrum* 中。



17. 沒食子酸 Gallic acid (3,4,5–Trihydroxybenzoic acid):

mp. 225°～250°C ；於五倍子、沒食子、茶葉等中遊離存在。



第十九章 木 質 膠[1)]
Lignins

Lignin 是木質細胞膜的固有成分，於木材乾餾後的產品中，Cellulose 約佔43%， Hemicellulose 26%，Lignin 27%，無機物等其他成分佔 4 %。

於木部組織的薄切片上，點滴 5 %的 Phloroglucinol 之 Alcohol solution，待 Alcohol 揮發後，再滴加濃鹽酸，則有紅紫色的 Lignin Reaction (Lignification) 產生。

※ 木化反應 Lignification：

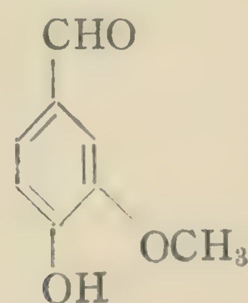
木材之碎片於濃 $NaHCO_3$ 中加熱後，利用紙漿 (Pulp) 製造法的原理，水溶性的 Lignin 被 Sodium sulfonic acid 抽出而脫離紙漿。

a. Phloroglucinol+conc. HCl ⟶ glory red color.

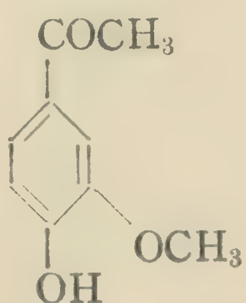
b. Resorcinol+conc. HCl ⟶ light blue color.

c. Aniline+conc. HCl ⟶ yellowish color.

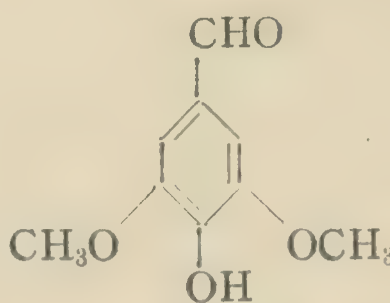
Lignin 是無晶形的高分子化合物，經 alkali fusion 後，假若是針葉樹的木材，則生成 Vanillin 及 Acetovanillone ；倘若是濶葉樹的木材，則生成 Syringa-aldehyde, Acetosyringone 及其他的化合物。



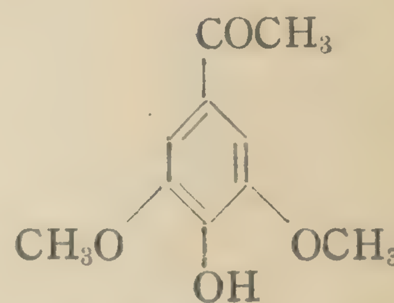
Vanillin



Acetovanillone



Syringa-aldehyde



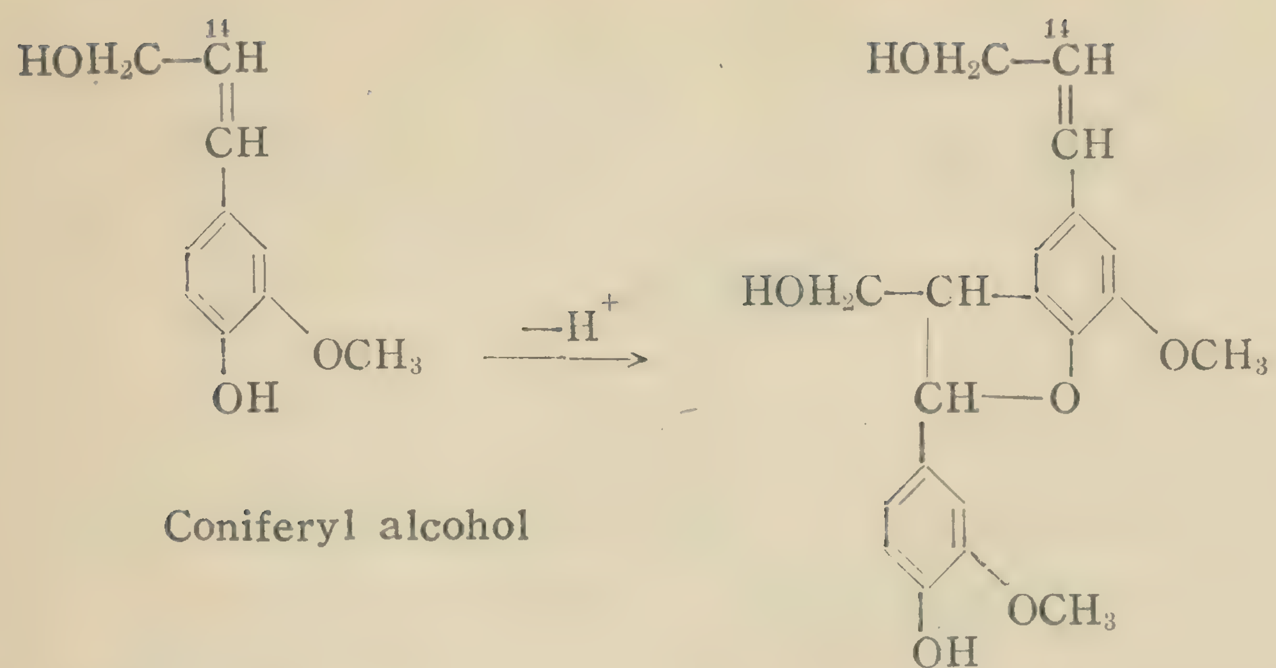
Aceto-syringone

Coniferyl alcohol 之水溶液，於空氣中被氧化酵素所分解，則有擬似 Lignin 性質的沈澱生成[2)]。

又 Coniferyl alcohol 每二分子經 Dehydrogenation 縮合後的高分子結合物，即 Lignin。換句話說；Lignin是 Coniferyl alcohol 之 Dehydrogenation 高分子縮合物。

1) 〔八濱、岡部：化領 **10,** 911, 1017 (1956); Freudenberg: P.T. III, 499 (1956); Adler: IEC, **49,** 1377 (1957)〕。

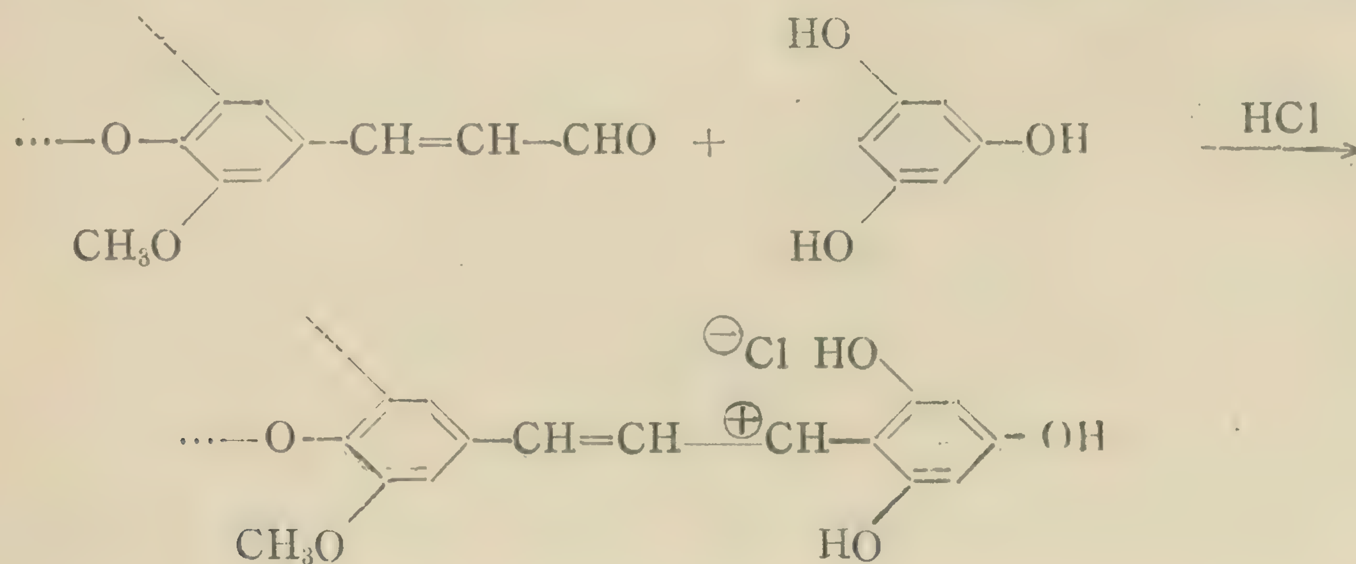
2) 〔Freudenberg, Weinges: Tetra hedron Letters, No. **17,** 19 (1959)〕。



Coniferyl alcohol

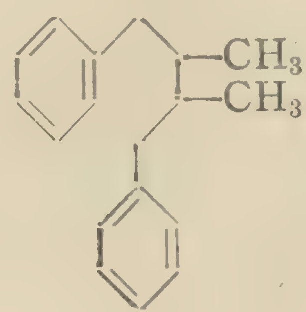
※ **篠黃酚反應 Phloroglucinol reaction:**

是因爲 Lignin 中，含有 Coniferylaldehyde group，故有以下的 Mechanism：

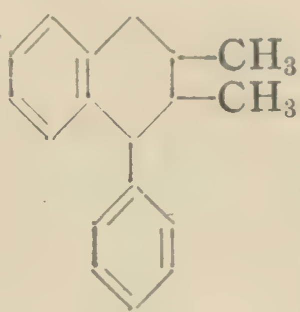


第二十章 類　木　質[1)]
Lignans

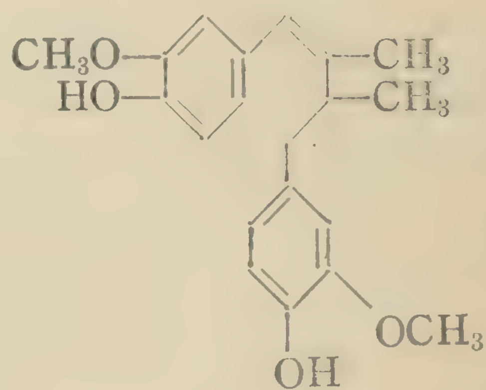
植物成分中，時常有 Diphenyl-dimethylbutane (1) 的基本骨架和常有 (1) 閉環後所成的 Phenyl-tetralin (2)的物質，例如 *Guaiacum officinale*（癒瘡木）之成分 Guaiaretic acid (3)，並松柏材含有的成分 Tsugaresinol (4)；此兩種物質(1)(2)，是二分子的 Coniferyl alcohol (5)聚合而成的，故與 Lignin 有關，與 Lignin 有關的物質，總稱爲 Lignan 或 Lignoid。



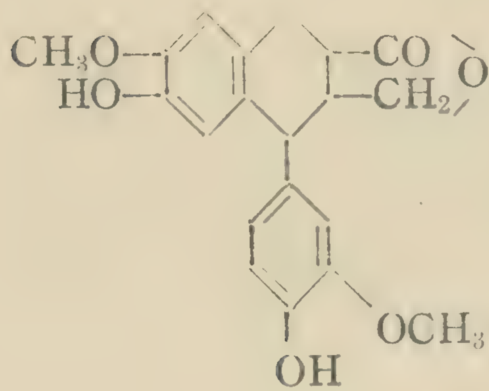
(1)



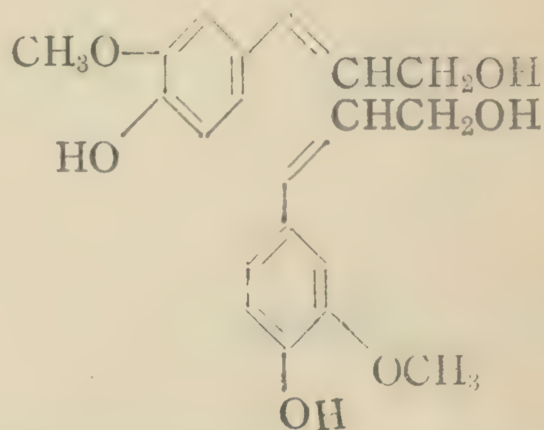
(2)



(3)



(4)



(5)

1. 二酚二甲基丁烷型類木質
Diphenyl-dimethylbutane type Lignans

(1) Nor-dihydroguaiaretic acid (NDGA):

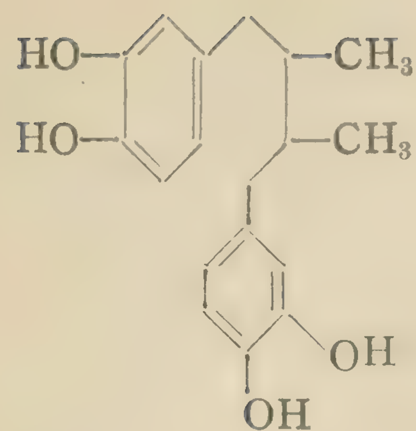
$C_{18}H_{22}O_4$；mp. 185°C；中南美產灌木 *Larrea divaricata* 之葉中含6～12%[2)]。

又可由 Guaiaretic acid 製造出來。爲油脂之氧化防止劑 (antioxydant)。[3)]

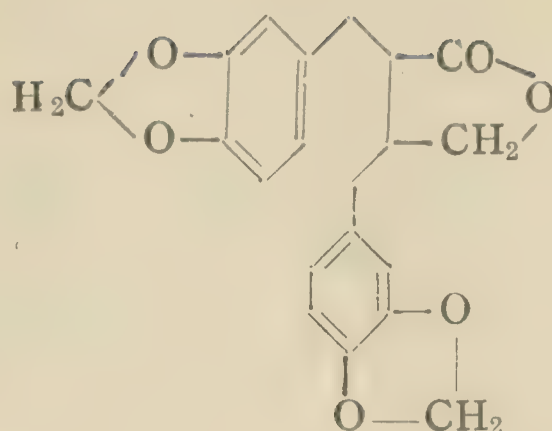
(2) Cubebinolide (Hinokinin):

$C_{20}H_{18}O_6$ ；mp. 64°～65°C ；爲 Cubeba (*Cubeba officinalis*) 果實及檜木脂 (Hinoki Resin) 之成分。[4)]

1) 〔W.M. Heaion, W.S. Macgregor: Chem. Rev. **55**, 957 (1955)〕
2) 〔G. W. Waller, O. Gisvold: J.A.P.A. **34**, 78 (1945)〕。
3) 〔G. Schroetter, D. Irenen: Ber. **51**, 1587, 1608 (1918)〕。
4) 〔慶松、石黑：藥誌，**55**,, 12 (1935);石黑：藥誌 **56**, 444 (1936)〕。



Nor-dihydroguaiaretic acid.

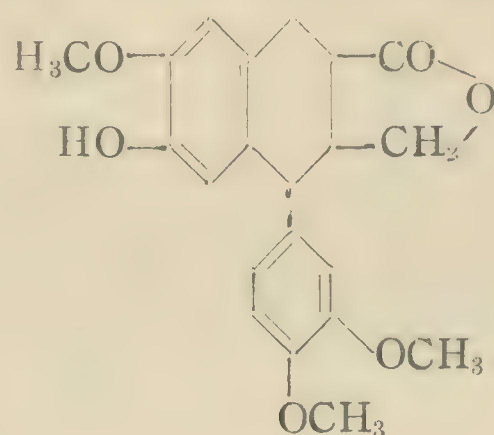


Cubebinolide

2. 酚基四氫萘型類木質
Phenyl-tetralin type Lignans

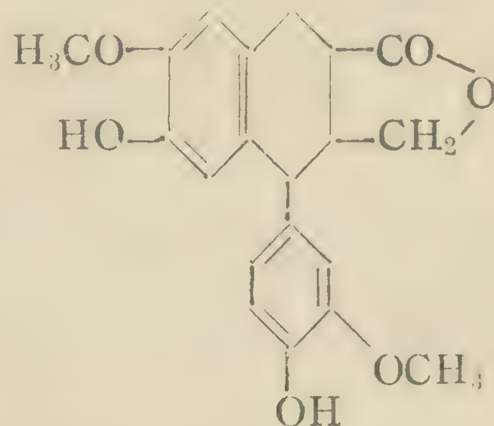
(1) 牛蒡礎 Arctigenin:

$C_{21}H_{24}O_6$ mp. 102°C；含於牛蒡 *Arctium lappa* 種子中之配醣體 Arctiin 中。[1]



(2) 朱珈松香酚 Tsugaresinol:

mp. 256°C (decomp.)；爲 Tsuga resin[2]，*Picea excelsa*[3]，Sulfitlauge 中。[4]

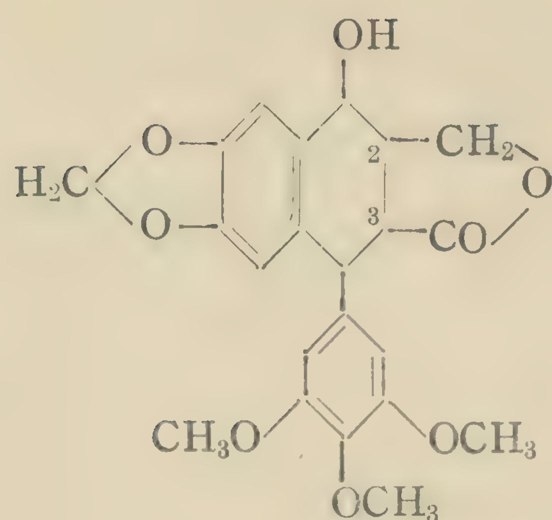


(3) 普多非倫毒 Podophyllotoxin:

$C_{22}H_{22}O_8$；mp. 184°C；$[\alpha]_D -94.8°$ (EtOH)；有抗腫瘍性；含於 Podophyllium resin (*Podophyllum peltatum*) 中。[5]

亦爲八角蓮 *Podophyllum pleianthum* 之成分。[6]

1) 〔篠田：藥誌**49**, 1165 (1929); 篠田、川崎：藥誌 **51**, 984 (1931)〕。
2) 〔川村：C. II, 10 (1932)〕
3) 〔Holmberg: C. II. 2301 (1927)〕
4) 〔Holmberg: Ber. **54**, 2406 (1921)〕。
5) 〔Hartwell, Shear: Cancer research **7**, 716 (1947); Leiter, Downing, Hartwell, Schear: Chem abst, **45**, 2575 (1951)〕。
6) 〔柴田、村田、藤田：藥誌 **82**, 777 (1962)〕。



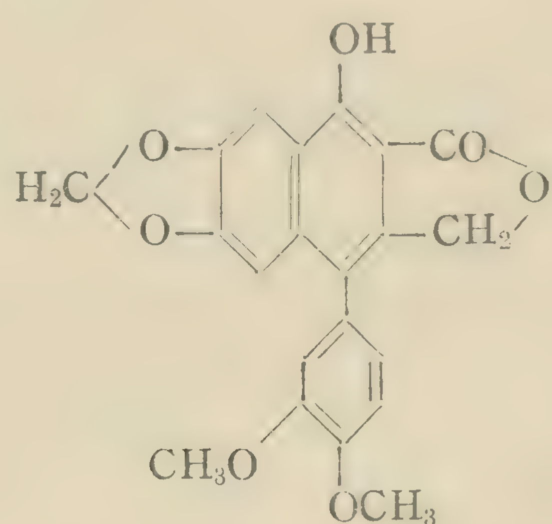
(4) 普多非倫苦味質 Picropodophyllin:

mp. 232°C；$[\alpha]_D+9.4°$ ($CHCl_3$)；是 Podophyllotoxin 的立體異構物，Podophyllotoxin 的側鏈上，C^2，C^3 是 *trans*；而 Picropodophyllin 的側鏈上，C^2，C^3 是 *cis*。[1]

Picropodophyllin 爲日本產 Sankayo (*Diphylleia grayi*) 的成分。[2]

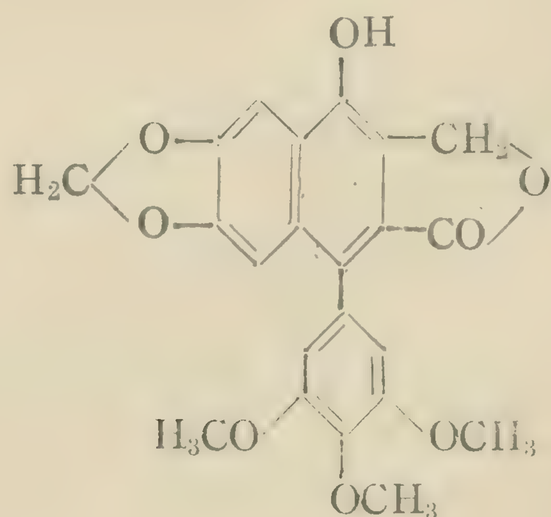
(5) Diphyllin:

$C_{21}H_{16}O_7$；mp. 291°C；是 Sankayo (*Diphlleia grayi*) 之成分。[3]



(6) 去氫普多非倫毒 Dehydropodophyllotoxin:

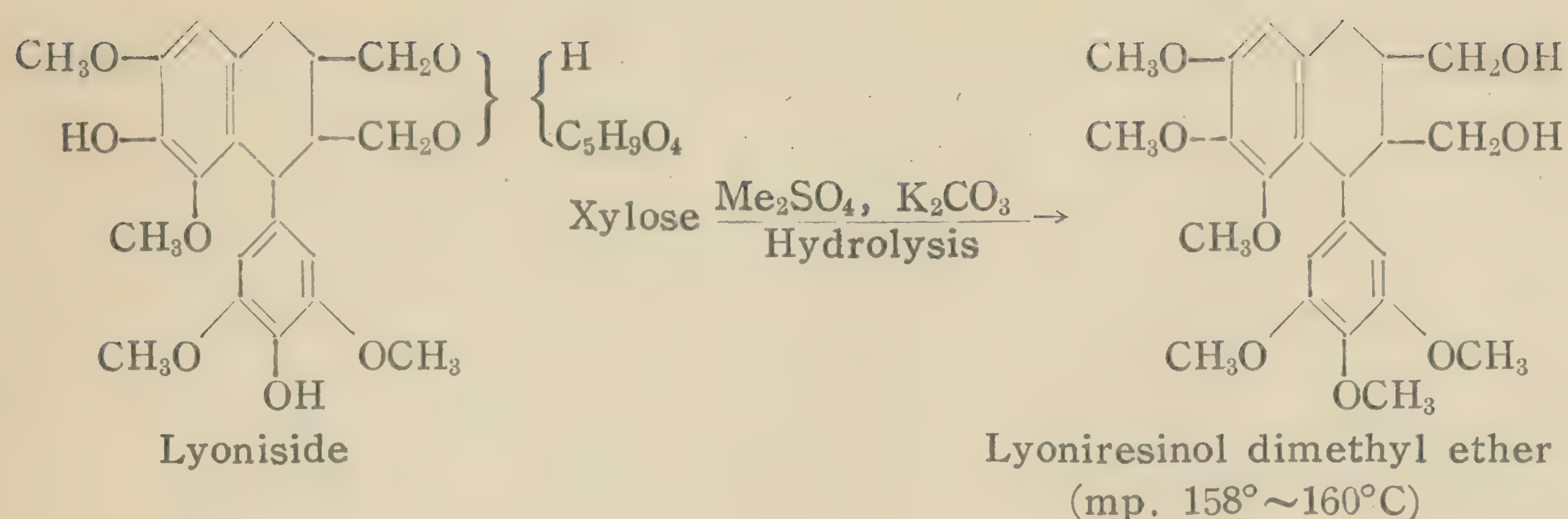
mp. 274°C；是 *Podophyllum pelatum* 的成分。[4]



(7)Lyoniside:

$C_{27}H_{36}O_{12}\cdot5H_2O$，是 Neziki (*Lyonia ovalifolia* var. *elliptica*) 之成分。[5]

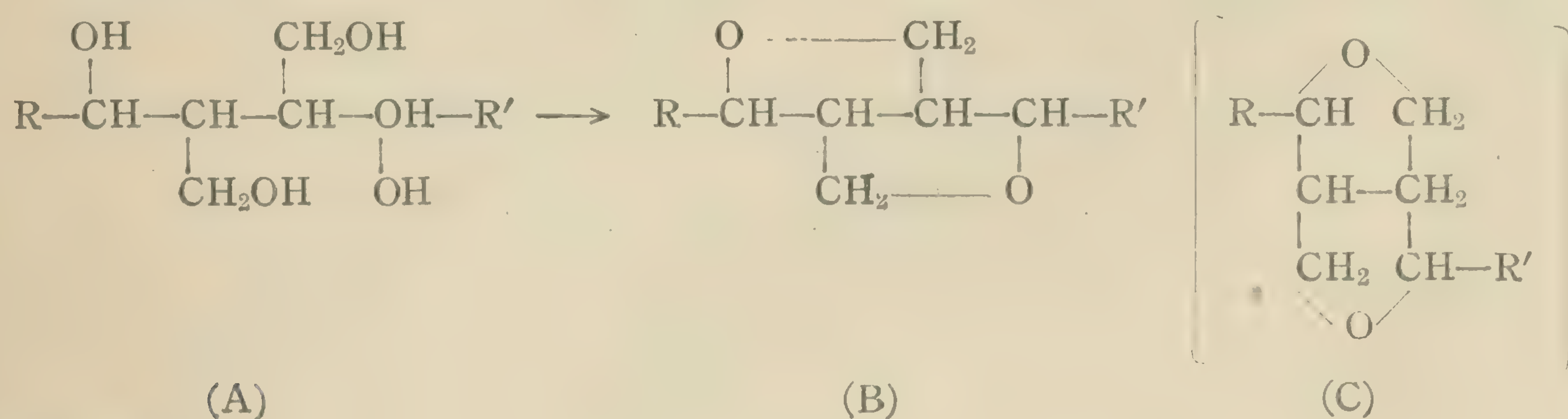
1) 〔J.L. Hartwell, W.E. Detty: JACS **72**, 246 (1950)〕。
2) 〔栗原、高瀨：東北藥大紀要 No.8, 111 (1961)〕。
3) 〔村上、松島：藥誌 **81**, 1596 (1961)〕。
4) 〔Kofod: Acta Chem. Scand. **8**, 1294 (1954)〕。
5) 〔安江、加藤：藥誌 **81**, 529, 529 (1961)〕。



3. 四氫呋喃型類木質

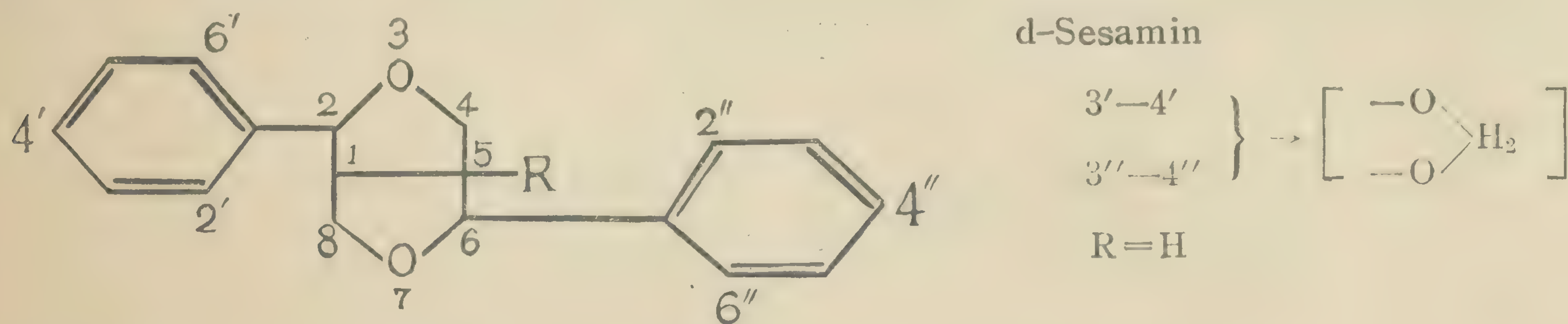
Tetrahydrofurofuran type Lignans

此類化物是 Diaryl-tetrahydroxy-dimethylbutane (A)上，(1,4)兩位的二個 −OH group 與其上另外的二個 $-CH_2OH$ group 互相結合成 ether ring 的 Tetrahydrofurofuran 體(B)，此體可以以(C)形表之。



(1) 胡麻素 Sesamin:

$C_{20}H_{18}O_6$；mp. 123°C；$[\alpha]_D^{11}$ +62.4° ($CHCl_3$)，存在於桐 (*Paulownia tomentose*)[1]，胡麻油 (*Sesamum indicum*)[2] 等之中。



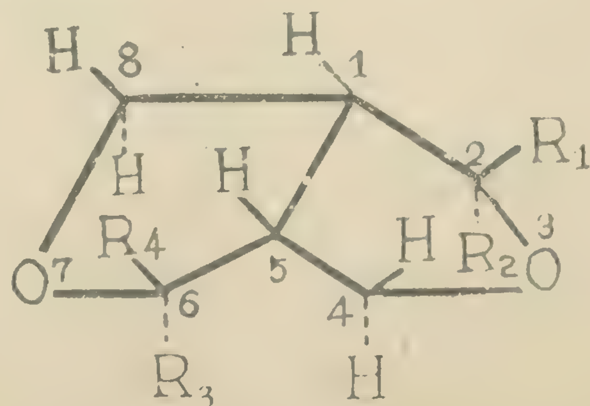
(2) *d*-胡麻素 及 *d*-杜衡素 *d*-Sesamin and *d*-Asarinin:[3]

d-Sesamin: $R_1=R_4=$3.4-methylenedioxyphenyl.

$R_2=R_3=H$

d-Asarinin: $R_1=R_3=$3.4-methylenedioxyphenyl

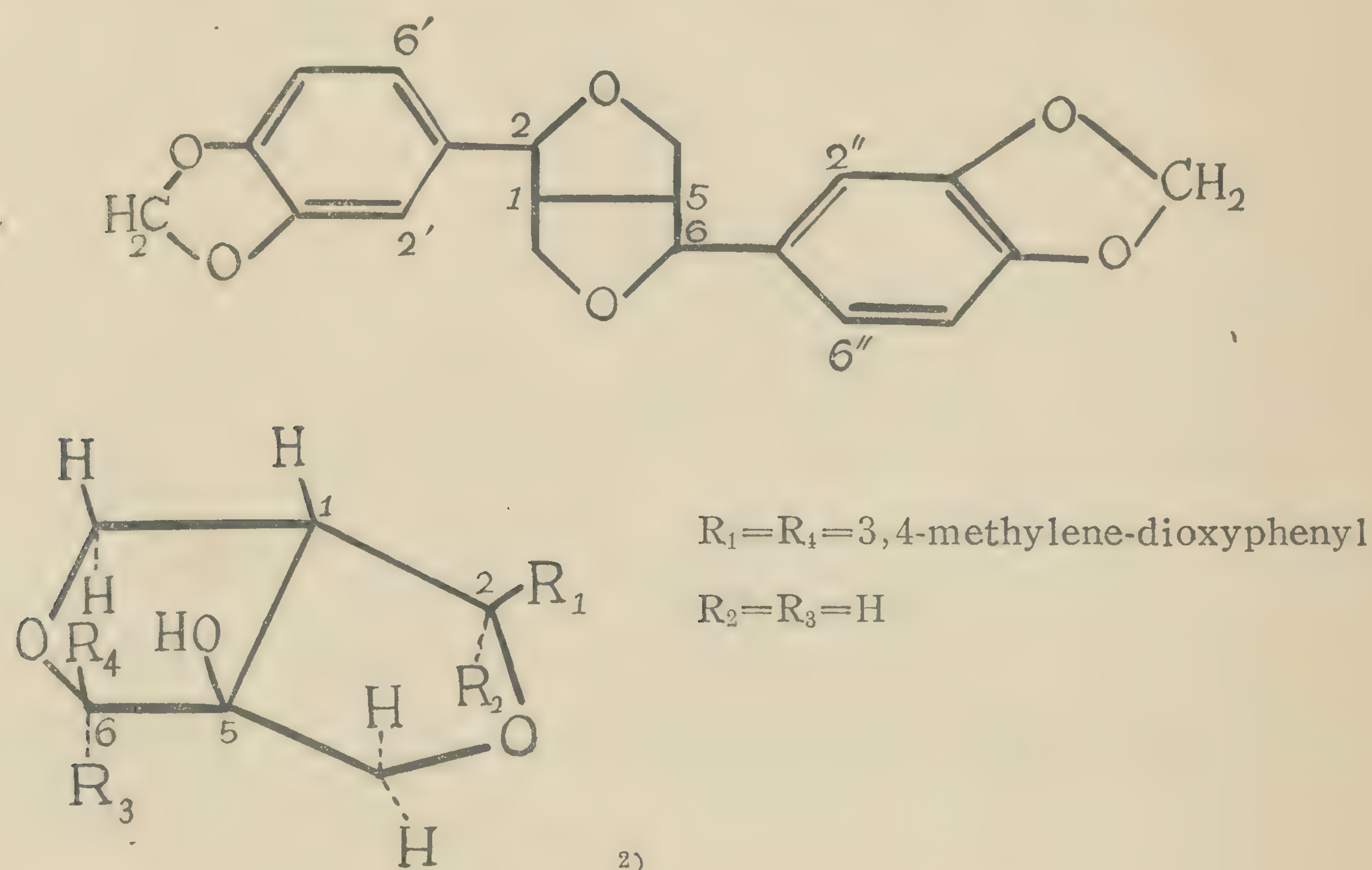
$R_2=R_4=H$



1) 〔高橋、田邊、小林、中川：藥誌 **83**, 1101 (1963)〕。
2) 〔加來：藥誌 **56**, 373 (1936)〕
3) 〔Birch, Smith: J. Chem. Soc. 2705, 2709 (1964)〕。

(3) 桐素 Paulownin:

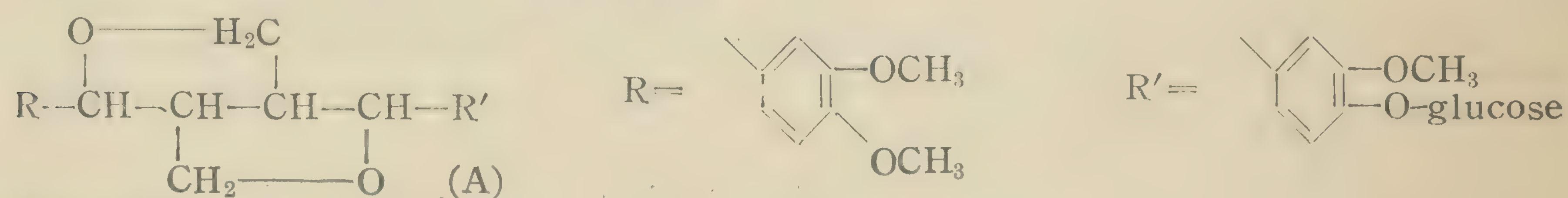
$C_{20}H_{18}O_7$；mp. 106°C；〔α〕$_D$ 29°，爲桐 *Paulownia tomentosa*。[1]



(4) Phillyrin:

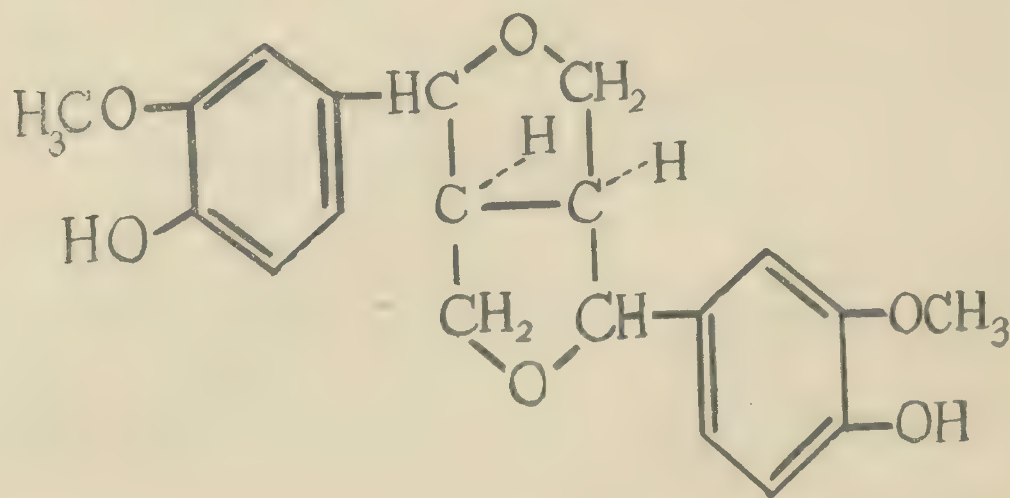
$C_{27}H_{52}O_{11}$；mp. 162°C；是含於黃壽丹 *Forsythia suspensa* 之葉及樹皮，韓國黃壽丹 *Forsythia koreanum* 中之配醣體，加水分解後，生成 Phillygenol 及 Glucose。

又 Forsythin (mp. 181°C) 是其異性體。[3]



(5) 松脂酚 Pinoresinol:

$C_{20}H_{22}O_6$ mp. 122°C；是 *Pinus laricio* 等松科樹脂中的成分。



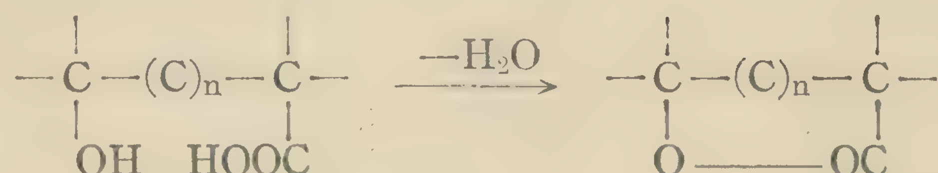
(6) Eudesmin:

mp. 107°C；〔α〕$_D$ −62.9°(acetone)；存在於*Eucalyptus hemiphloia*（桉）及其他 *Eucaly genus* 之 Tannin (KINO) 樹脂中。

1) 〔高橋、田邊、小林、中川：藥誌 **83**, 1101 (1963)〕。
2) 〔K. Takahashi, T. Nakagawa: Chem. Pharm. Bull. **14**, 641 (1966)〕。
3) 〔加來、李、原：藥誌 **59**, 248 (1939)〕。

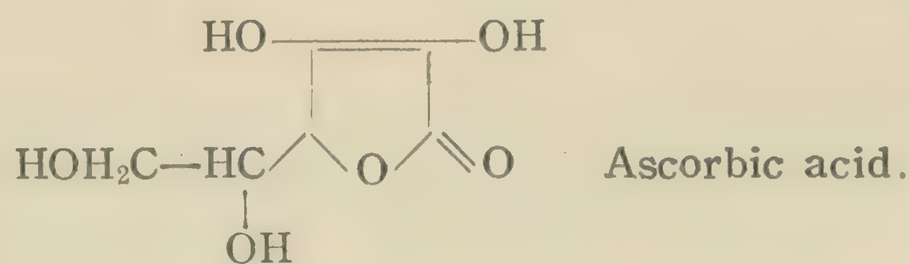
第二十一章 內 酯[1)]
Lactones

Hydroxy acid 內的 ester 叫做 Lactones。



式中的 n 分別爲 1,2,3,4時，則命名爲 $\beta.\gamma.\delta.\ \varepsilon$-Lactone，或1：3－，1：4,－，1：5－，1：6－Lactone，(與Carboxyl group －COOH 結合之碳，爲α位，即第一位）。

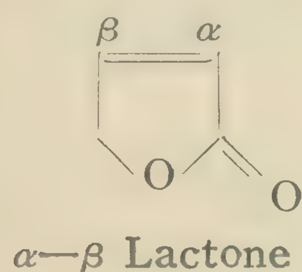
在天然成分中，通常是五環或六環的 Lactone ，且碳數都不大，大於10的尙未見過；並通常爲 $\alpha.\gamma.\delta.$－Lactone, $\beta.\varepsilon$－Lactone 尙未見過。Ascorbic acid 是一種 Lactone。



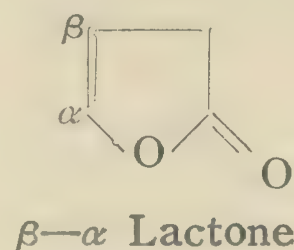
就以藥理作用的立場而言，Lactone ring 的作用機理通常在 Double bond 上。[2)]

Lactone ring 對酸極安定，對鹼性液則極容易開環，生成可溶性的 Hydroxy acid 之 alkali salt，加酸又可再生 Lactone。

不飽和 γ-Lactone 的 double bond 在 $\beta-\gamma$ 位上，其開環的性質較 $\alpha-\beta$ 位上的 γ-Lactone 爲容易。且兩者共存，可被 Tollen's Test solution 所還原。



α—β Lactone



β—α Lactone

呈色反應〕

i. Lactone 是一種 ester，故有 ester 的呈色反應，即因Hydroxylamine 生成 Hydroxamic acid 後，可與 $FeCl_3$ solution 作用，產生 Fe 錯鹽而呈色（點滴反應）。[3)]



ii. Legal test ：

加上 Sodium nitroprusside 後，β-γ Laotcne (Unsaturated γ-Lactone) 呈紅色反應

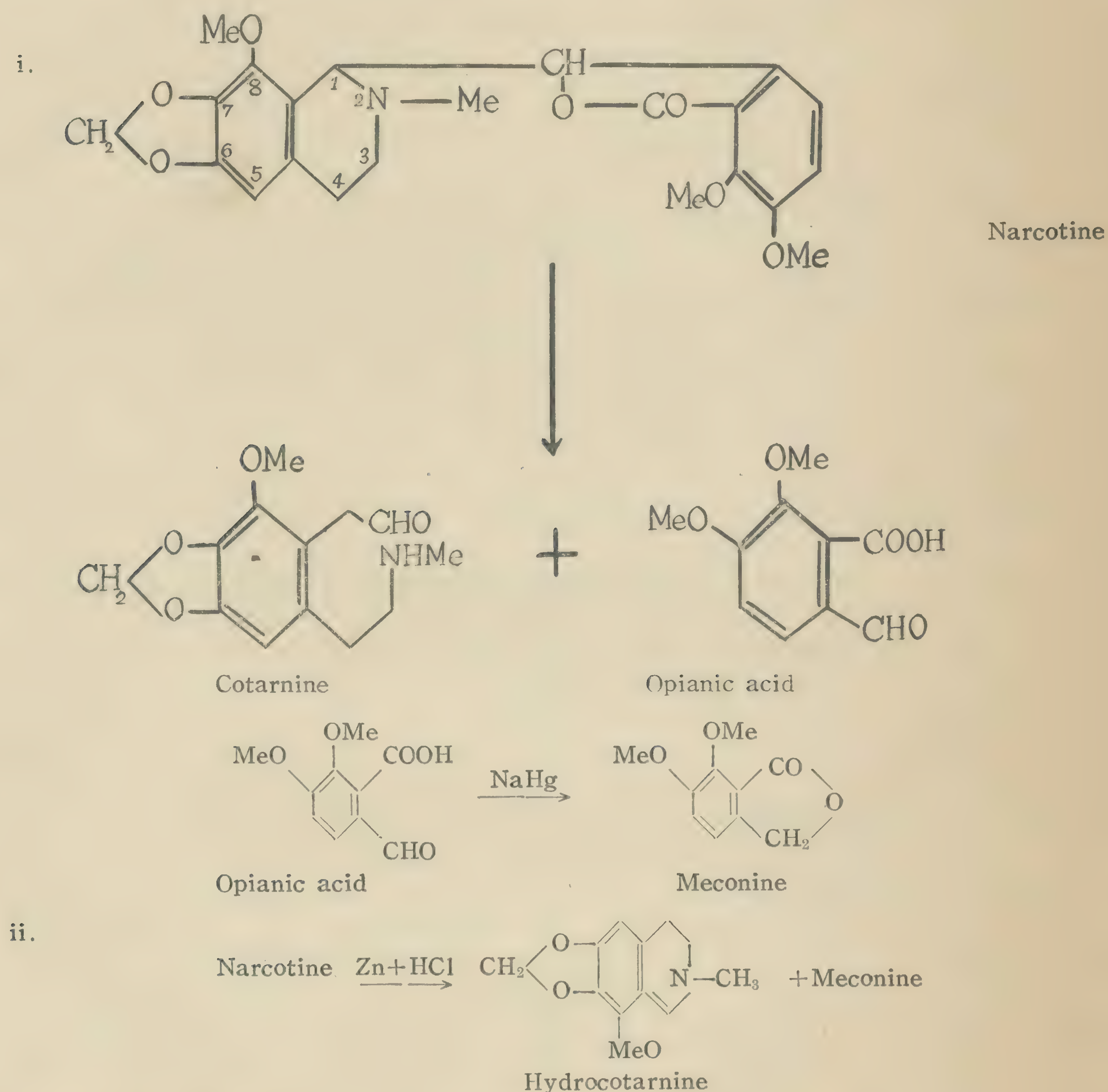
1) 〔Haynes: P.T. II. 583 (1955)〕
2) 〔Lauger: Helv. **27,** 8?2 (1944)〕。〔Oxford: An. Rv. Bio. **14,** 749 (1945)〕。
3) 〔Feigl: Mierochem. **15,** 12 (1934); "Spot test" III, 171 (Elsevier) (1947)〕。

，而 α-β Lactone 則開始呈淡紅色，慢慢變成深紅色。[1]

又有關脂肪族 Lactone, Coumarins, Sesquiterpene type Lactone, 及 Lactone type 的地衣成分等，分別於下述各章討論。

1. 罌粟素 Meconine (5,6-Dimethoxyphthalide):

mp. 102°C，含於 Opium 中，亦可由 Narcotine 加水分解得到。



2. *n*-Butylphthalide:

b.p. 151°～152°C (3.5mm.)，是日本當歸 *Angelica acutiloba* Kitagawa 的精油成分之一。[2]

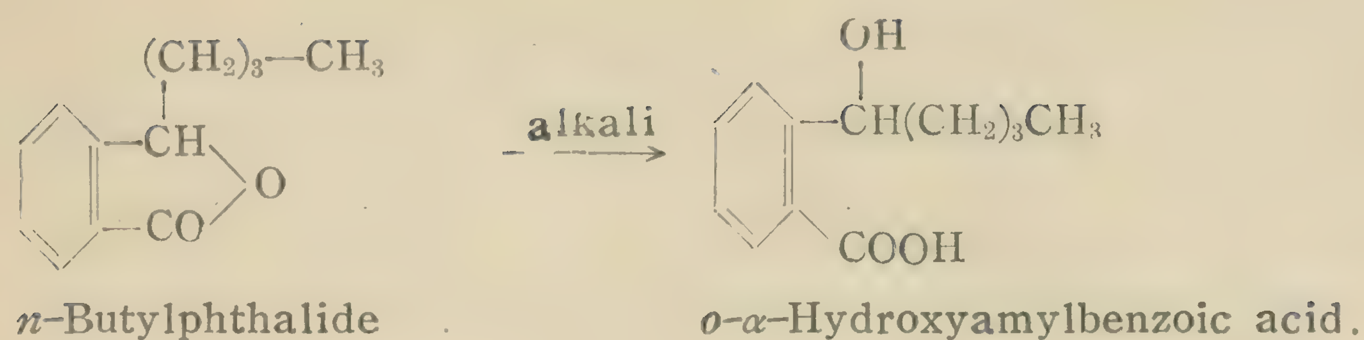
3. *n*-Butylidenphthalide:

$C_{12}H_{12}O_2$ bp. 140 (3.5mm.)，是當歸 *Angelica acutiloba* Kitagawa 的精油成分之二。[2]

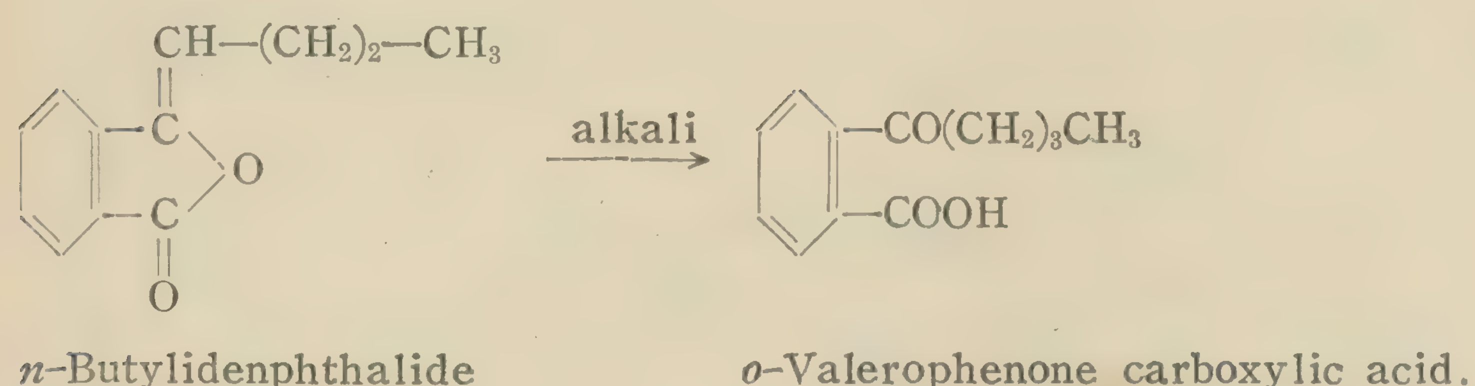
---

1) 〔Pais: J.O.C. **6**, 273(1941)〕。

2) 〔野口、藤田、河南：藥誌、**57**, 769, 783 (1937)〕; 刈米，小谷：藥誌 **57**, 799 (1937)〕。



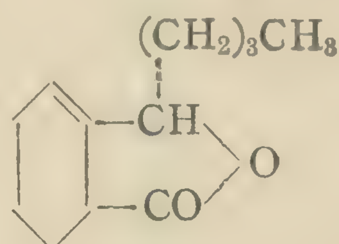
n-Butylphthalide *o*-α-Hydroxyamylbenzoic acid.



n-Butylidenphthalide *o*-Valerophenone carboxylic acid.

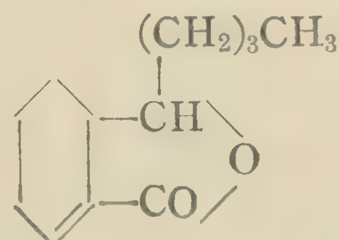
4. 川芎內酯 Cnidium Lactone (*n*-Butyl-tetrahydrophthalide):

$C_{12}H_{18}O_2$，bp. 150°C (2.5mm.)，是川芎 *Cnidium officinale* 精油的主成分。[1]



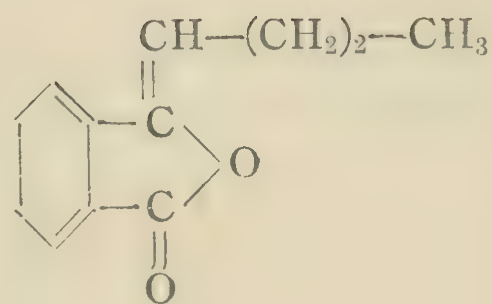
5. Sedanolide (Sendanolic acid lactone):

$C_{12}H_{18}O_2$，bp. 149°C (3mm.)，是 *Apium graveoleus* (celory) 精油之主成分。[2]



6. 當歸內酯 Ligustilide:

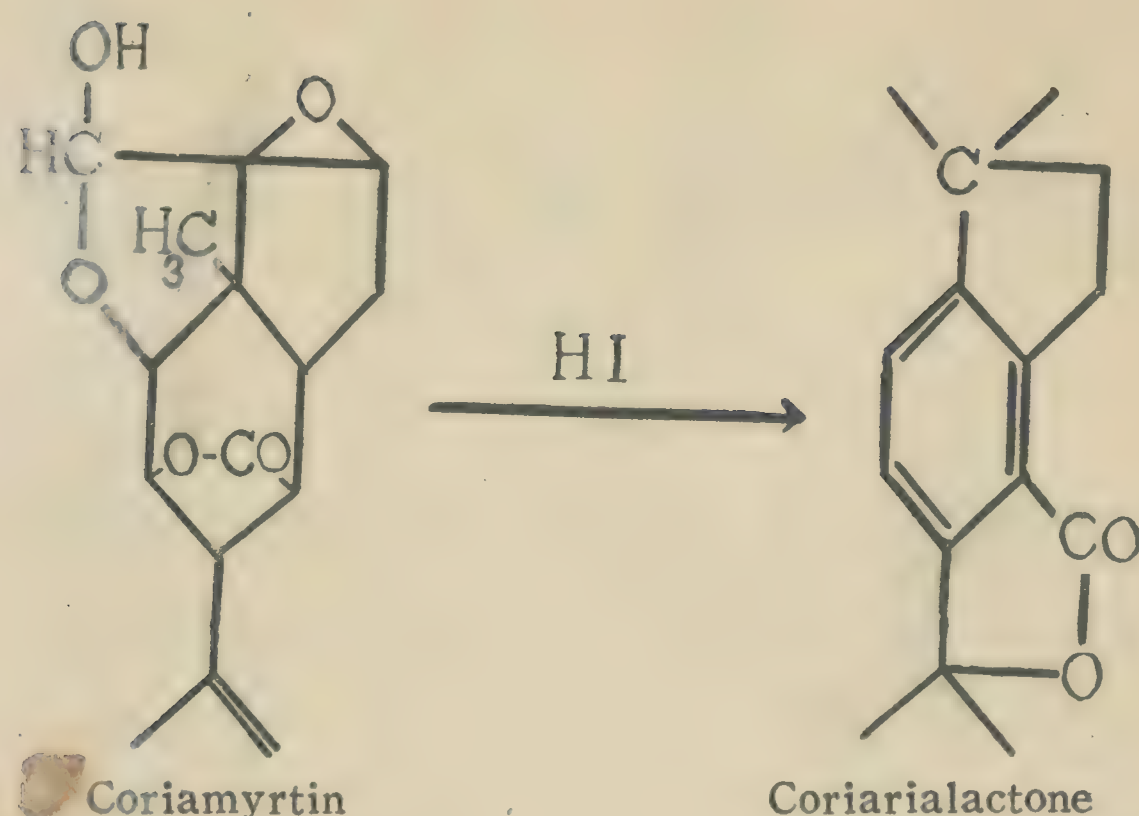
是日本北海道當歸的成分。[3]



7. 毒空木素 Coriamyrtin:

$C_{15}H_{18}O_5$，mp. 230°C，是毒空木 *Coriaria japonica* 的成分。[4]

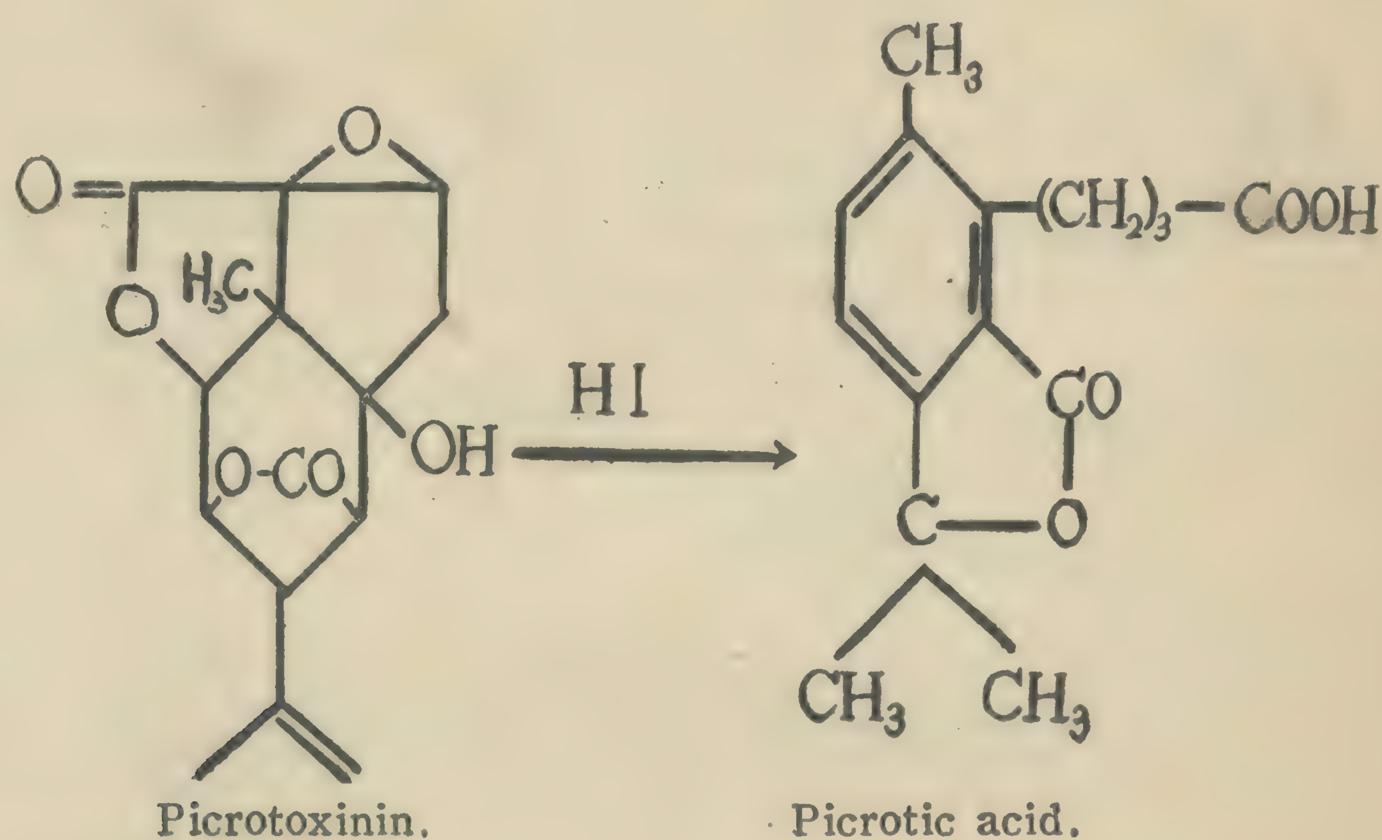
1) 〔野口：藥誌 **54,** 913 (1934); **57,** 778(1937)〕。
2) 〔Ciamician: Ber. **30,** 449 (1897)〕。
3) 〔三橋、永井、村松：Chem. Pharm. Bull. **9,** 115 (1961)〕。
4) 〔刈米、奥田：藥誌 **73,** 930 (1953); Okuda: Pharm. Bull. **2,** 185 (1954)〕。



Coriamyrtin Coriarialactone

8. 苦味毒素 Picrotoxinin:

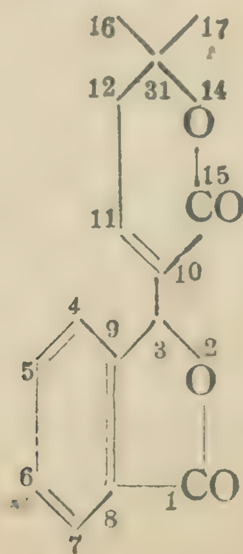
$C_{15}H_{16}O_6$，mp 209.5°C， 是印度產 *Anamirta paniculata* 種子之有毒成分。[1] 是强烈痙攣的劇毒藥物。



Picrotoxinin. Picrotic acid.

9. 梓內酯 Catalpalactone:

$C_{15}H_{14}O_4$，mp.110～111°C, 是梓 *Catalpa ovata* 的成分。[2]



1) 〔Clark: J.A.C.S. **57**, 1111 (1935); Conroy: J.A.C.S. **73**, 1889 (1951); **79**, 5550 (1957), J. Holker et al: JCS. 2987 (1958)〕。

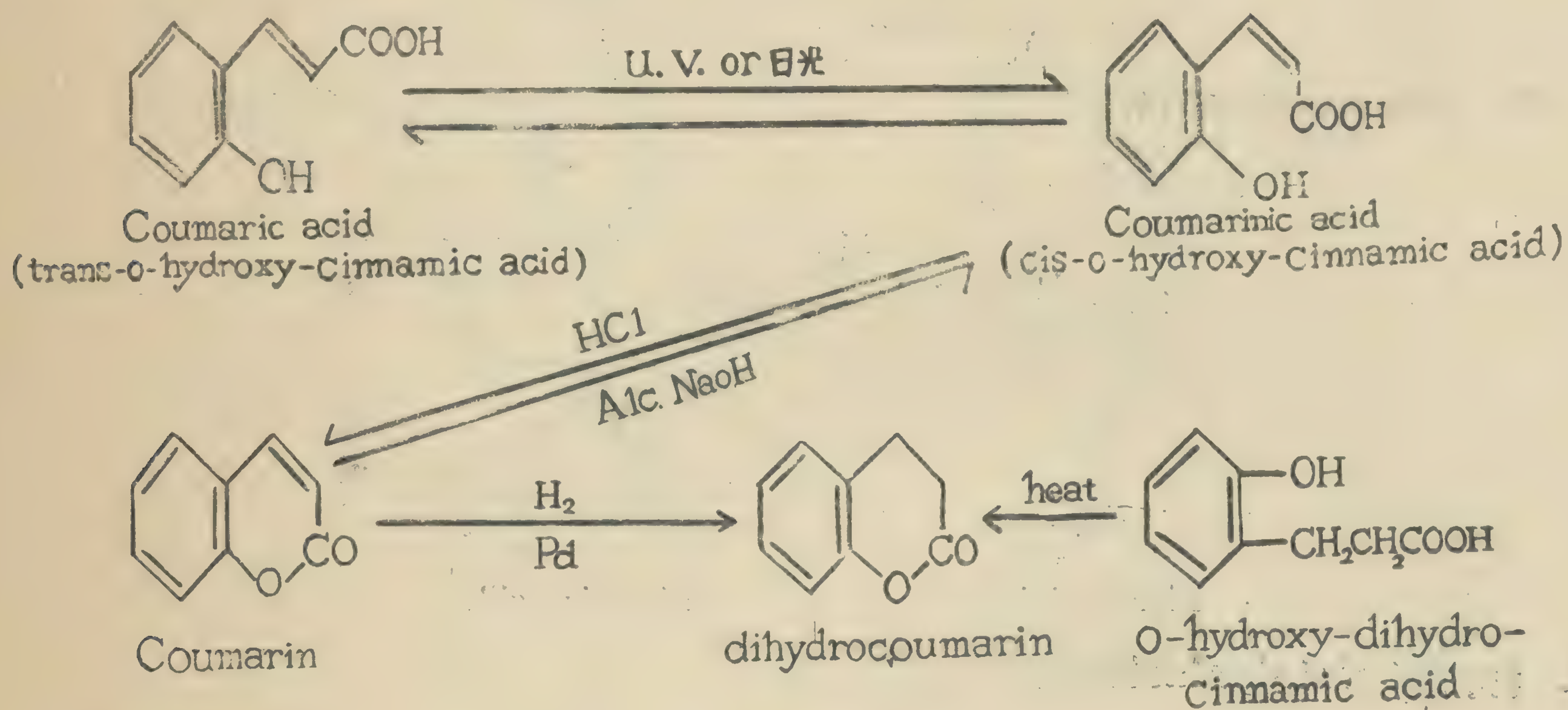
2) 〔H. Inouye, T. Okuda, Y. Hirata, N. Nagakura, M. Yoshizaki: Chem. Pharm. Bull., **15**, 786 (1967)〕。

第二十二章 香 豆 素 類[1]
Coumarins

Coumarin 是 α-Pyrone ring 與 Benzene ring 之縮合物，在自然界中分佈相當廣泛；現在已知有34科，160 種以上的植物被分離出含有此類化合物，特別是繖形科植物中，含量甚多。[1]

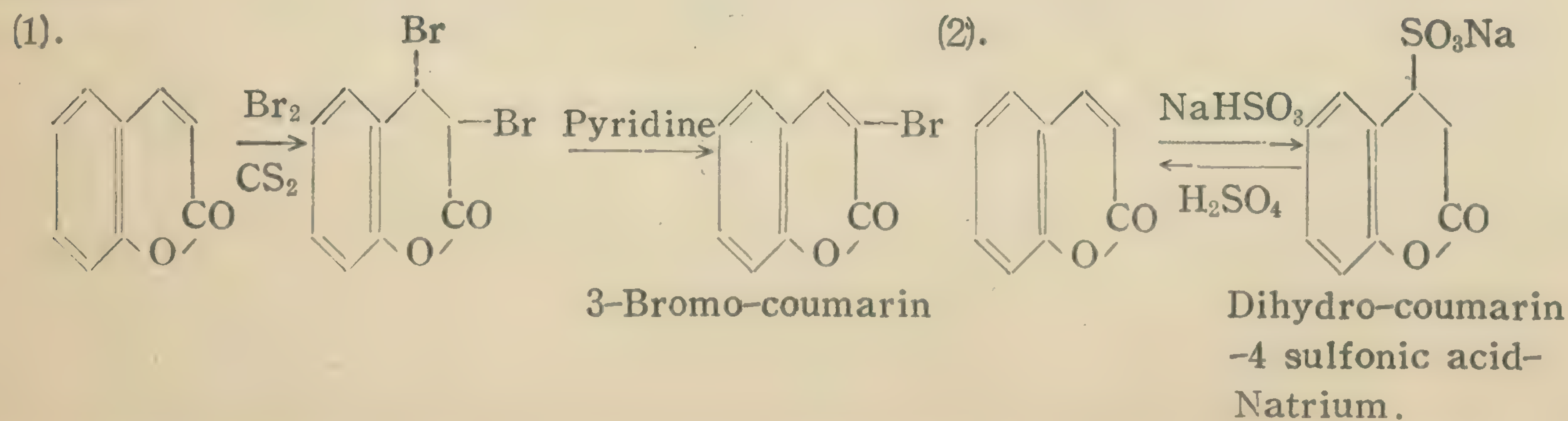
※ 性質：[2]

Coumarin 爲 *o*-Hydroxy cinnamic acid (Coumarinic acid) 之 Lactone type。於 Alcoholic alkaline medium 中加熱，則裂開環而生成其 Alkali salt。而 Coumarinic acid (*cis*) 變成 Salt 後較易被游離出來。於酸性 medium 中，free Coumarinic acid 閉環而生成 Coumarin。(*o*-Hydroxy dihydro-cinnamic acid 較安定，必加熱後才能生成 Dihydrocoumarin。)



※ 一般反應：[3]

A. 添加反應：



---

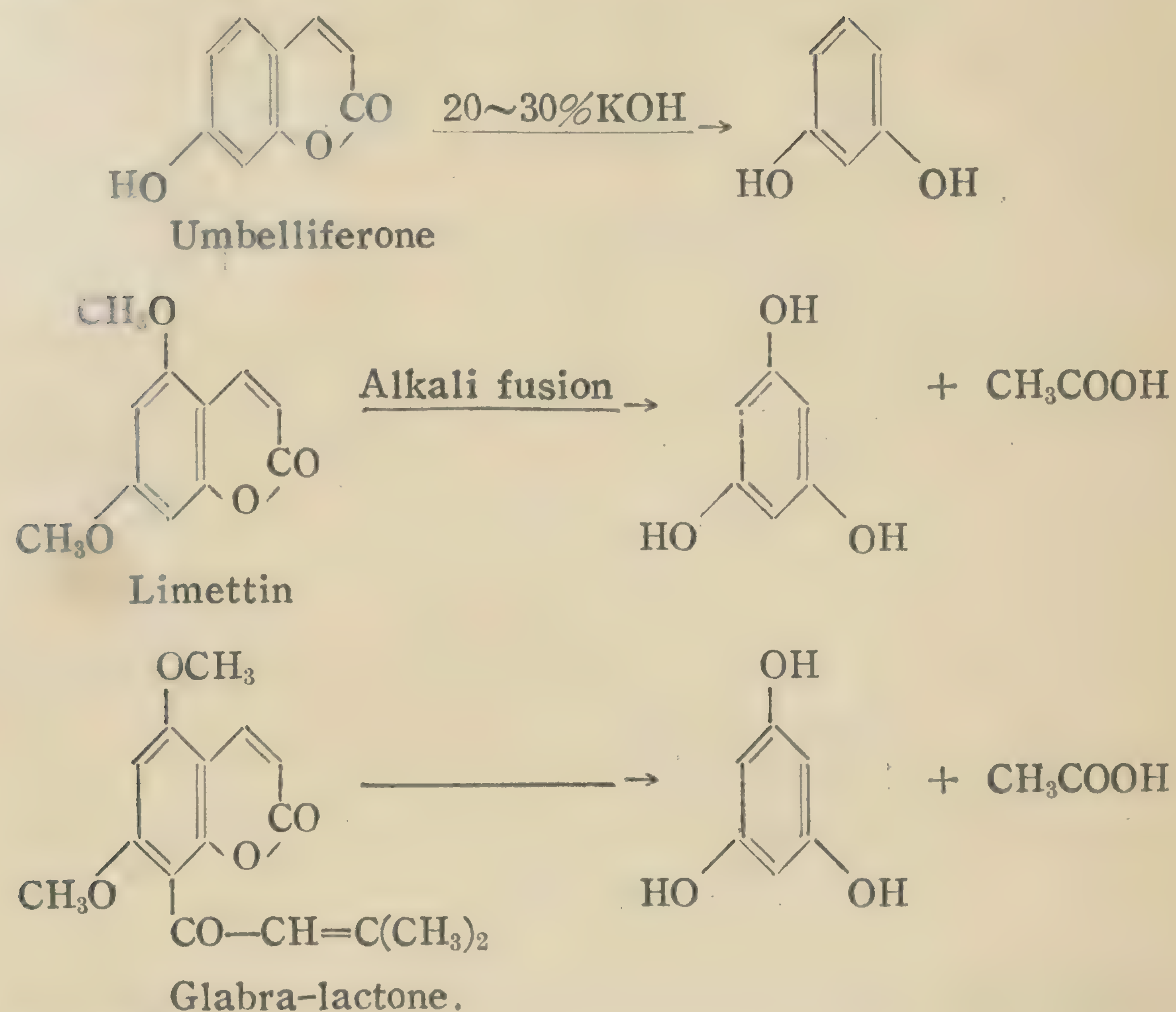
1) 〔E.Späth: Ber. 70, A.83 (1937)〕。

2) 〔岡本等：天然物化學 44, (1963); 植研會：植物化學實驗書，108 (1962)〕。

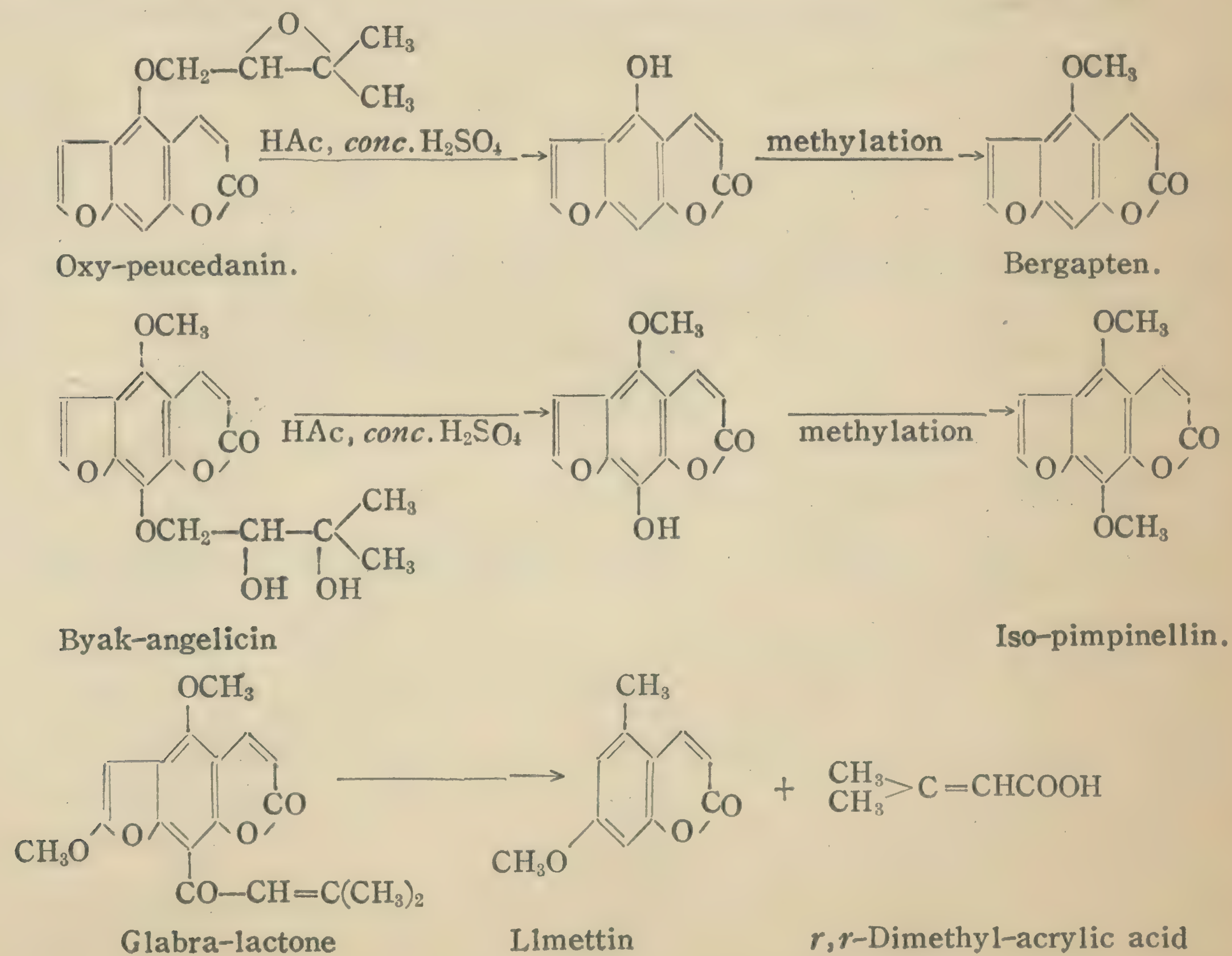
3) 〔刈米、秦：藥誌 76, 649, 666 (1956); E.Späth: Ber. 66, 916, (1933); oE.Späth: Ber, 66, 914, 1037 1146 (1933); 野口，河南：藥誌，58, 370,578 (1938)〕。

B. Alkali fusion ：

與濃鹼液共沸，生成 Phenol derivatives。



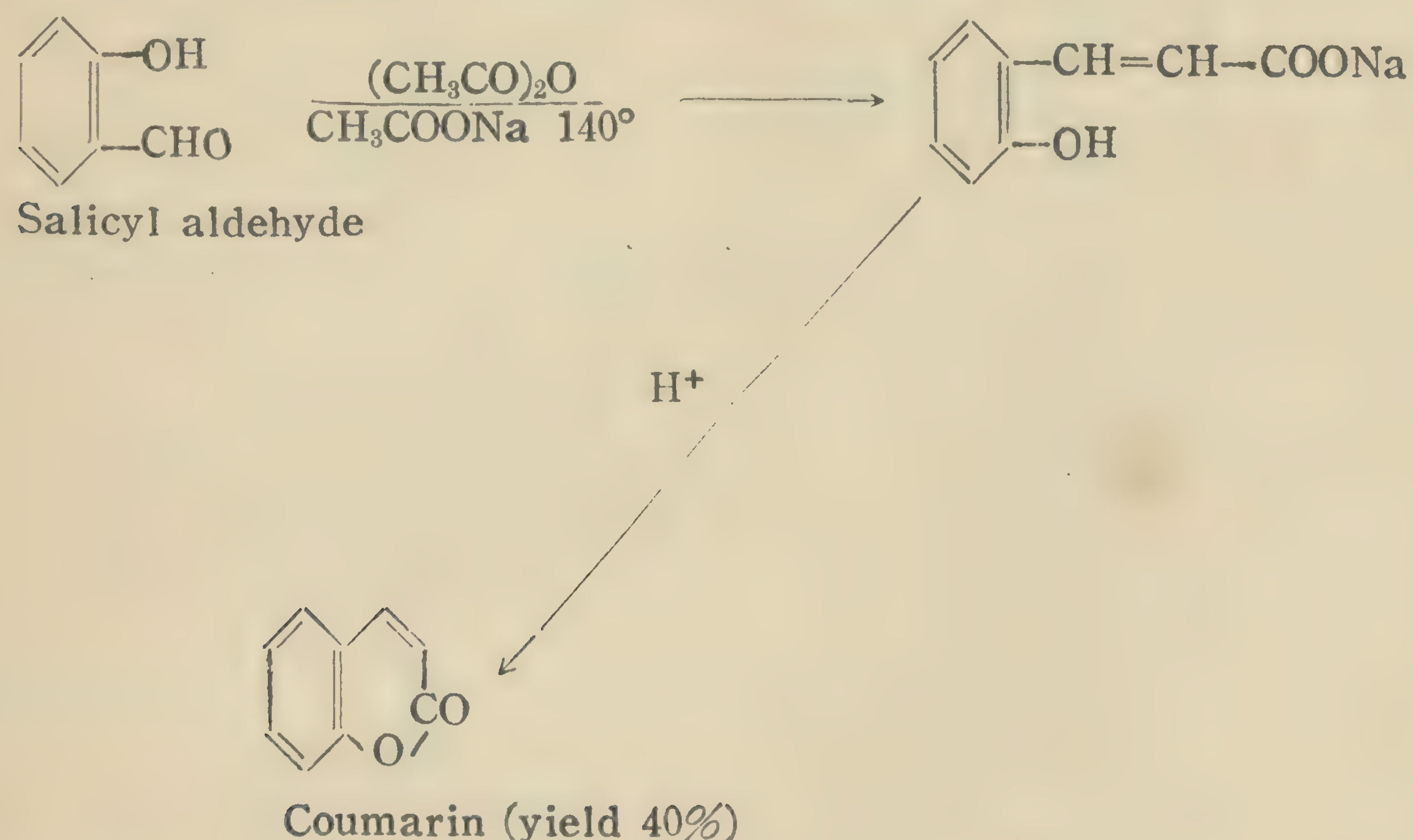
C. 用醋酸，濃硫酸分解：



※ 合成：

a. **柏金氏法** Perkin method：[1]

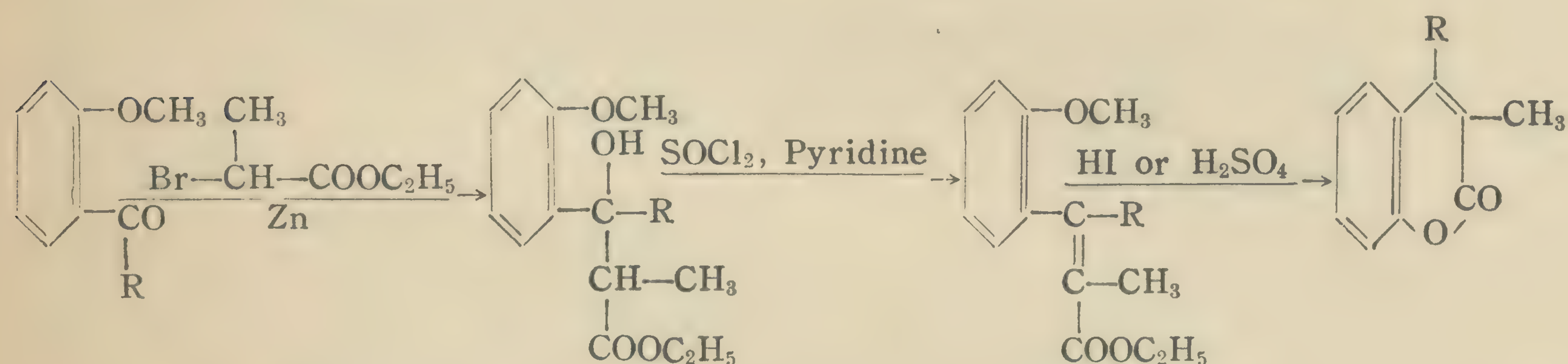
Aromatic Aldehyde 與 Aliphatic Acid Anhydrous 及其 salt 反應，則生成 Coumarin 及 *o*-Acetyl coumaric acid 之混合物



Coumarin (yield 40%)

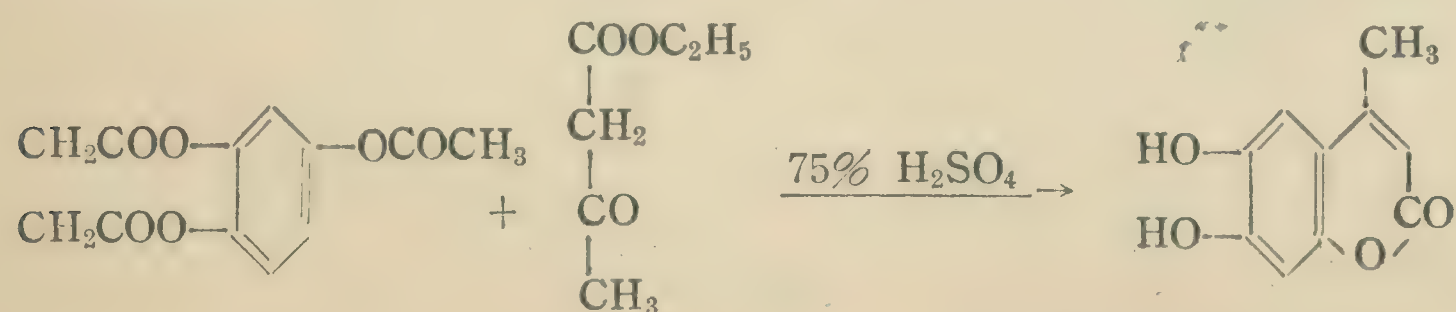
b. **雷封馬特斯基反應** Reformatsky Reaction ：[2]

以 *o*-Methoxy phenyl ketone 類之化合物爲原料，進行 Reformatsky Rx. 再將其 Product 脫水，與 demethylation 後，則得 3,4－及 4-Position 有 Substitutied Group 之 Coumarin.



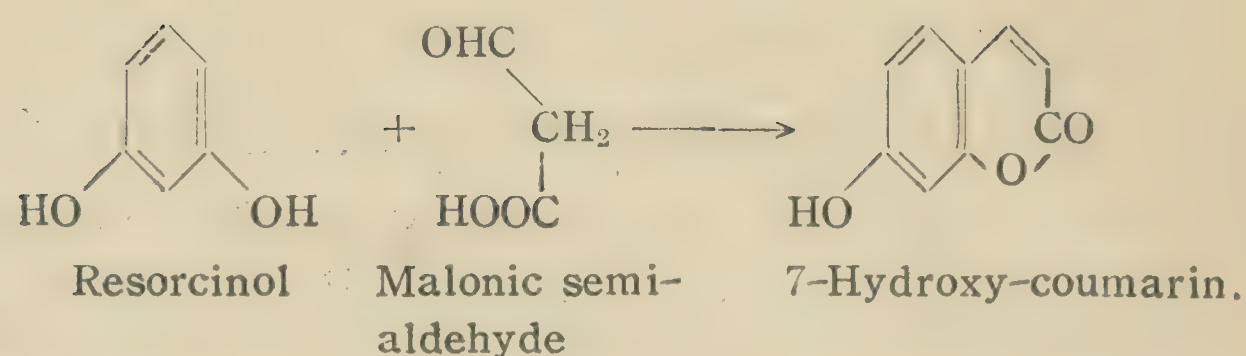
c. **封培克曼法** Von Pechmann method [3]

Phenol 類與 β-Keto acid 之 ester, 於縮合劑(*conc.*H_2SO_4，$AlCl_3$，$ZnCl_2$)之存在下，生成 Coumarin.

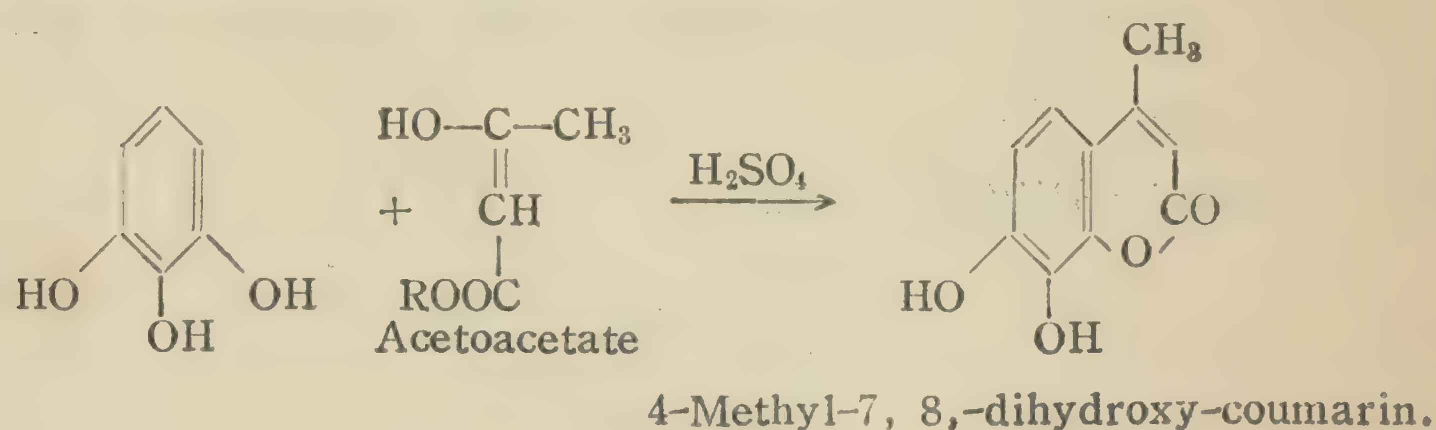


4-Methyl esculetin. (92%)

1) 〔W. H. Perkin: J. Chem. Soc. **21**, 53, 181 (1868)〕
2) 〔Perkin, Johnson:Org, Reactions 1, 210 (1942)〕。
3) 〔Pechman: Ber. **17**, 932 (1884)〕

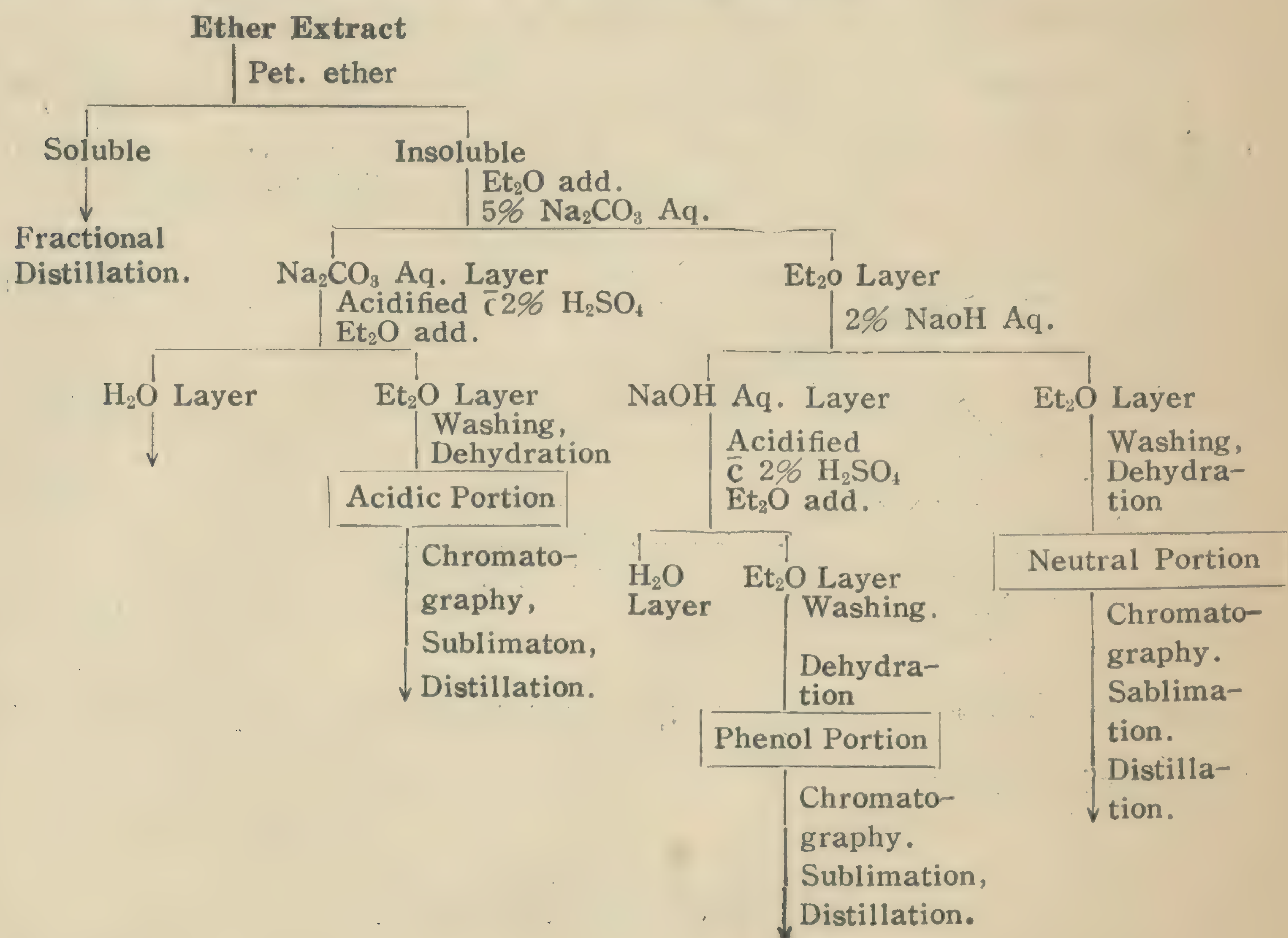


d. **培克曼—層依士貝法** Pechmann-Duisberg method ：[1]



※ 抽取與分離：

Hydroxy-coumarin 類，於自然界中，大部分呈 Glycoside 而存在，因此可用一般 Glycoside 之抽取法。現就一般 Coumarin 類之抽取與分離法圖示於下：



※ 構造式之決定例：

Peuformosin 之構造[2]

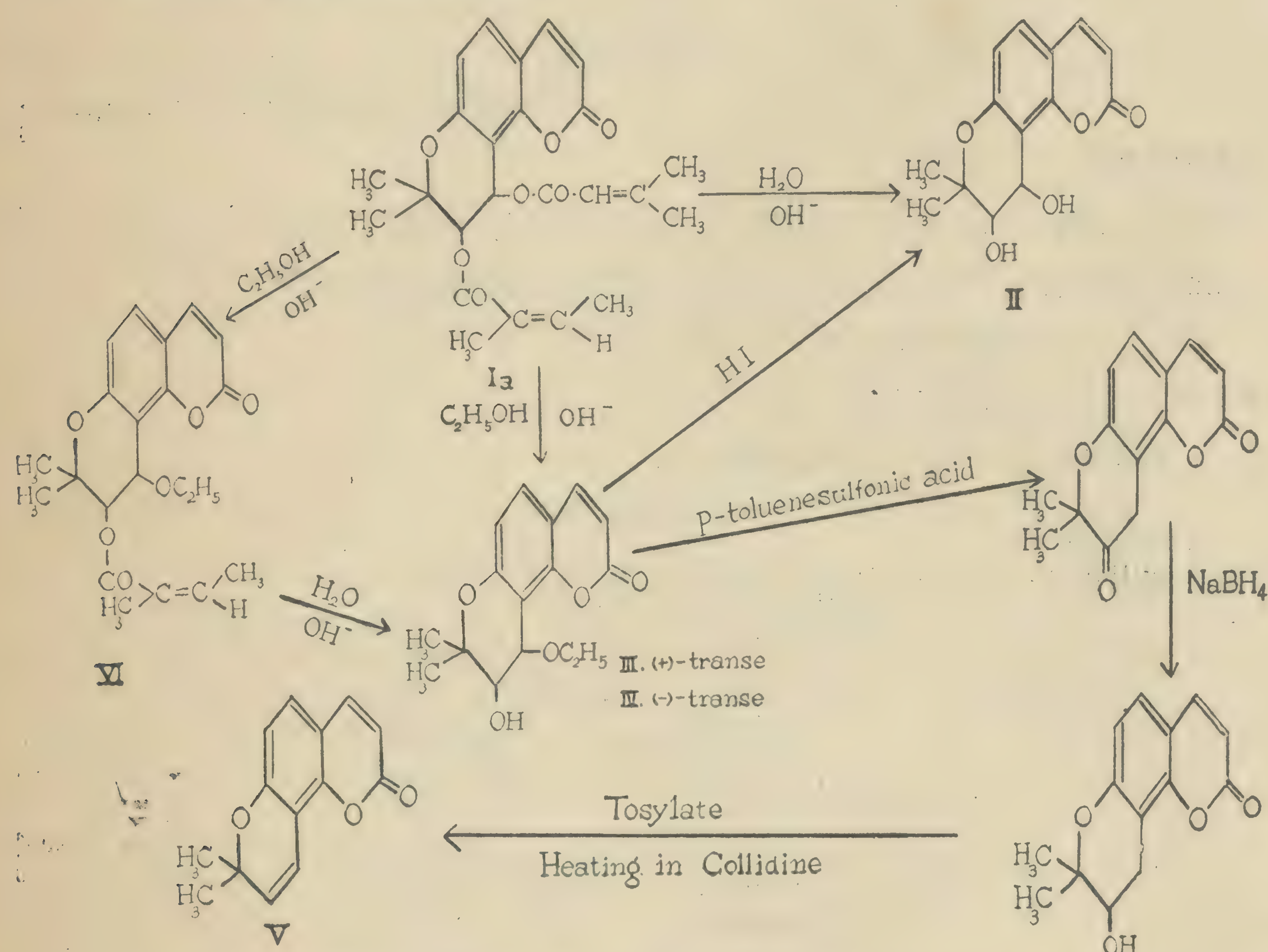
Peuformosin 的分子式 $C_{24}H_{26}O_7$；mp. 155°～156°C；對 Phenol 及 Carbonyl 試藥呈陰性反應；對 U.V. Spectra 的最大吸收帶 λmax. 324mμ, 265mμ 處，與 Umbelliferone

1) 〔Pechmann: Ber. **34**, 378 (1901)〕。

2) 〔Hata, Kozawa, Yen: Chem. Pharm. Bull; 44, 442 (1966)〕。

衍生物的吸收帶相類似；I.R. Spectra 顯示有 Conjugated lactone, Ester, Aromatic group 存在；由 Spectra 及 blue-fluorescence 顯示是 Coumarin的構造；又由 N.M.R. Spectrum 指示出有一對的 doublets 在2.40及3.82位，其 Coupling constant 是9.5 c.p.c.，正確地表示是 Coumarin 構造式的 4 和 3 位的右方有 Proton 的蹤跡，亦指示出有一對 doublets 在 2.63 及 3.20，其 Coupling constant 爲8.5 c.p.s.，表示 Benzene ring 上有 *ortho* proton ，進一步的顯像上推測，有兩個 Methine 及 Olefinic proton 及六個 methyl group 存在。

然後，將各分解反應的結果表列如下：



由以上的推定，得到 Peuformosin (Ia) 的構造式爲 3′-Angeloyloxy-4′-senecioyloxy-3′,4′-dihydroseselin。

1. 香豆素及羥香豆素

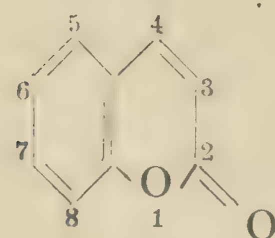
Coumarin and Hydroxy-Coumarin

(1) **香豆素 Coumarin** (*o*-Hydroxycinnamic acid lactone):[1)]

mp. 68°C ；存在於 Tonka-beans (*Coumarona odorata*)，辟汗草 (*Melilotus japonicus*)，黃零陵香 (M*elilotus officinalis*)，金雞脚 (*Crysimus kastatum*) ，櫻

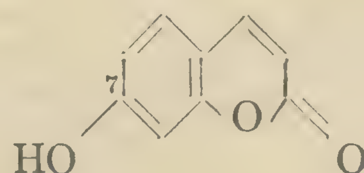
1) 〔Vogol, Guibourz: A. **14**, 321 (1835)〕;

(*Prunus fruticosa*) 之葉中。



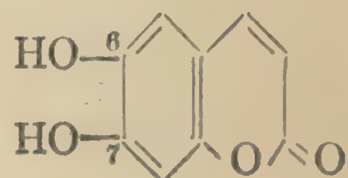
(2) 繖形素酮 Umbelliferone (7-Hydroxy-coumarin):

$C_9H_6O_3$；mp. 240°C；由阿魏之乾餾[1]；夏皮 (*Citrus aurantium* subsp. *Natsudaidai*) 之壓榨油[2]；Belladonna (*Atropa belladonna*) 之根[3]；水亞木(*Hydrangea paniculata*)等之中[4]，分佈相當廣泛。



(3) 洋栃木素 Aesculetin (6,7-Dihydroxy-coumarin):

$C_9H_6O_4$；mp. 270°C；存在於西洋栃木 (*Aesculus hippocastanum*) 之樹皮[5]；*Fraxinus sieboldiana* 之樹皮[6]；續隨子(*Euphorbia lathyris*) 之配醣體 Aesculin (6-glucoside)[7]；茵陳蒿 (*Artemissia capillari*)[8] 等植物中。



(4) 莨菪素 Scopoletin (7-Hydroxy-6-methoxy-Coumarin)

$C_{10}H_8O_4$；mp· 204°C；存在於莨菪根 *Scopolia japonica*[9]；*Atropa belladonna*[10]中。

(5) 白瑞香皮素 Daphnetin (7,8-Dihydroxy-coumarin):

$C_9H_6O_4$ ； mp. 256°C ；存在於白瑞香皮 (*Daphne mezereum*) 的配醣體 Daphnin (7-Glucoside) 之中。[11]

(6) 雷姆素 Limettin (Citropten; 5,7-Dimethoxy-coumarin):

$C_{11}H_{10}O_4$；mp.149°C；存在於雷姆 (*Citrus limetta*)[12]；佛手柑 (*Citrus medica* var. *sarcodoctylus*) 及其他 *Citrus* 屬的果皮中，如 Lemon oil, Bergamot oil 等壓榨油中亦含有。[13]

---

1) 〔Caglioti, Naef, Arigoni, Jeger: Helv, **41**, 2278 (1958)〕;
2) 〔小松、田中：化誌，**51**, 491 (1930)〕;
3) 〔Mothes, Kala: C.A. **50**, 5847 (1956)〕;
4) 〔Hashimoto, Kawano: C.II. 1732 (1935)〕
5) 〔Minor: Arch, Pharm, **38**, 130 (1831)〕;
6) 〔島田：藥誌，**58**,636 (1938)〕;
7) 〔Jaretzky, Köhler: C.I. 303 (1943)〕;
8) 〔Ohta: C.A. **45**, 6634 (1951)〕
9) 〔Eykman: Ber, **17**, 442 (1884)〕;
10) 〔Kunz: Arch.Pharm. **223**, 721 (1885)〕
11) 〔Zwenger: A. **115**, 1 (1860); Stünkel: Ber. **12**, 109 (1879)〕。
12) 〔Tilden, Beck: Soc. **57**, 323 (1890)〕;
13) 〔刈米、松野：Chem. Pharm. Bull. **I**, 119 (1953)〕。

(7) **阿亞帕那素 Ayapin** (6,7-Methylenedioxy-coumarin):

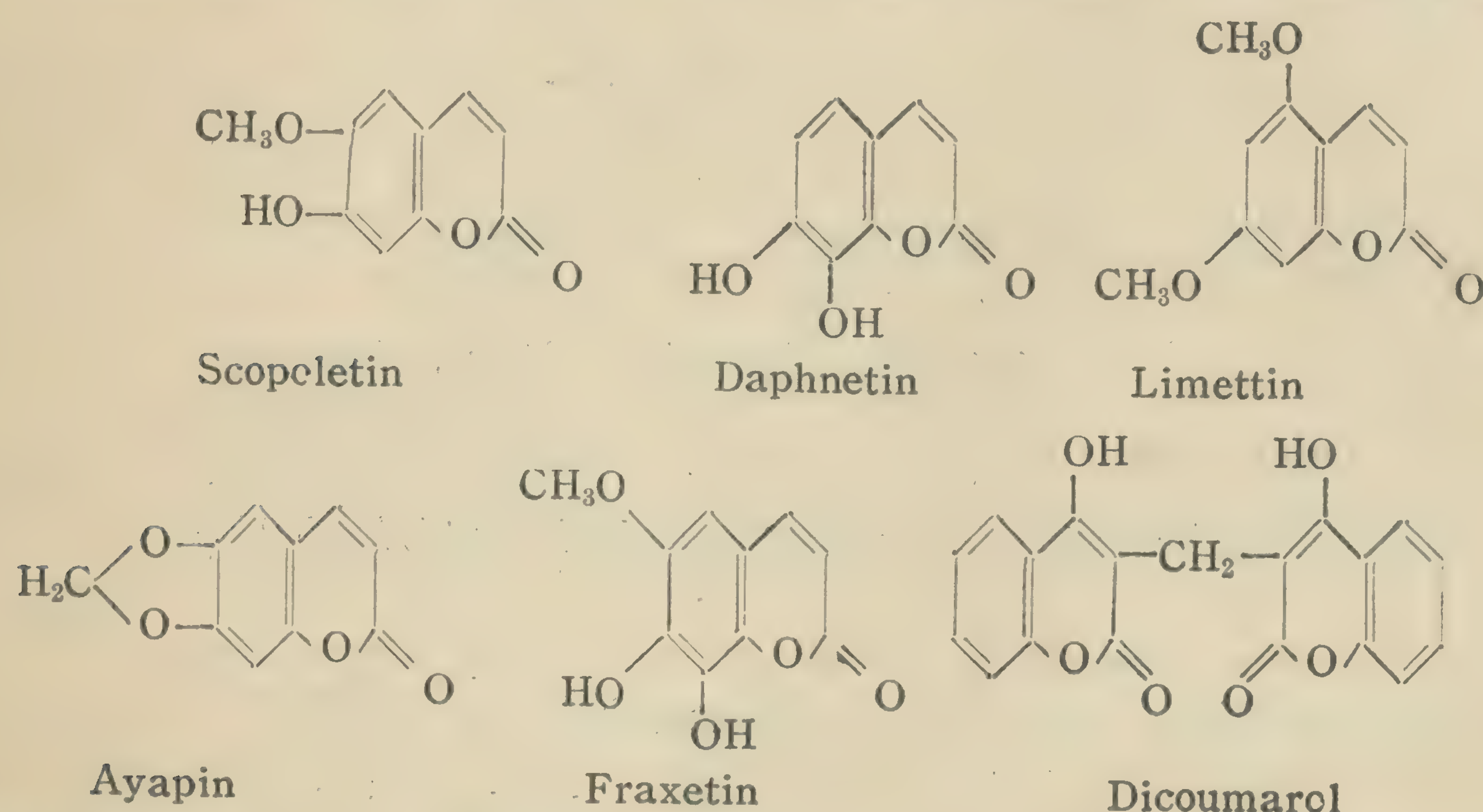
$C_{10}H_6O_4$; mp. 232°C ; 存在於 *Eupatorium ayapana*。[1]

(8) **甘露梣素 Fraxetin** (6-Methoxy-7,8-dihydroxy-coumarin):

$C_{10}H_8O_5$; mp. 227°C ; *Fraxinus ornus*，七葉樹 (*Aesculus turbinata*) 之樹皮中的配醣體 Fraxin 之 Coumarin 成分。[2]

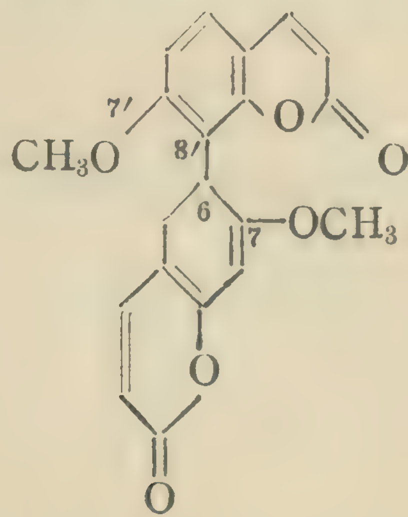
(9) **敗壞翹搖素 Dicoumarol** (Methylene-bis-4-hydroxy-coumarin):

$C_{19}H_{12}O_6$; mP. 289°C ; 存在於 Alfalfa (*Medicago sativa*) 中，是 Anti-Vitamin K。[3]



(10) **松風草內酯 Matsukaze-lactone** (7,7′-Dimethoxy-6,8′-bis-coumarin):

$C_{20}H_{14}O_6$; mp. 267°～268°C ; 松風草 (*Boenninghausenia albiflora* var. *japonica*)。[4]



2. 烴基及醯基香豆素類

Alkyl and Acyl Coumarins

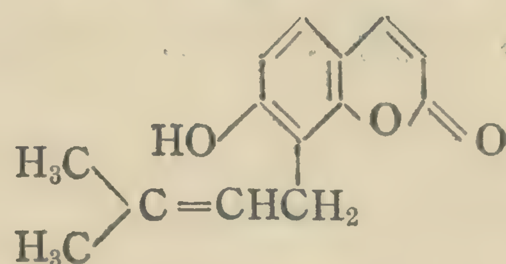
(1) **Osthenol** (7-Hydroxy-8-isopentenyl-coumarin):

$C_{14}H_{14}O_3$; mp. 124°～125°C ; 存在於 *Peucedanum ostrutium* 及 *Angelica*

1) 〔Bose, Roy: C.I, 1956 (1937); Späth: Ber. **70**, 702 (1937)〕。
2) 〔島田：藥誌，**57**, 618 (1937); **72**, 901 (1952)〕。
3) 〔Campbell, ROberts, Smith, Link: J.Biol. Chem. **136**, 47 (1940)〕。
4) 〔Miyazaki, Mihashi: Chem. Pharm. Bull. **12**, 1232～1236 (1964)〕。

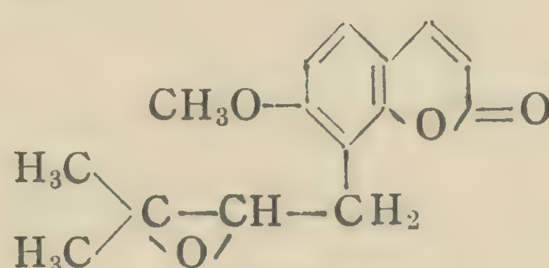
archangelica 之根中。[1]

其 methyl ether 名爲 Osthol，存在 於山當歸 *Angelica hirsutiflora* 之根中。[2]



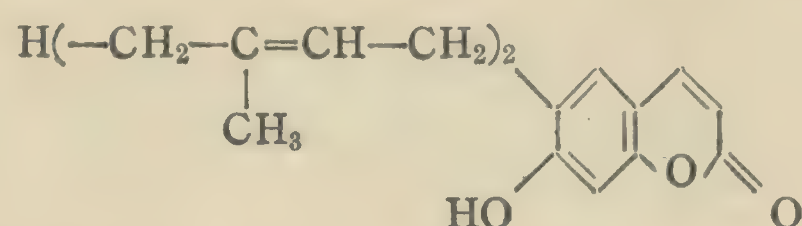
(2) 橙皮素 Aurapten [7-Methoxy-8-(2.3-epoxy-isopentyl)-coumarin]:

$C_{15}H_{16}O_4$；mp. 91°C；存在於橙皮中[3]



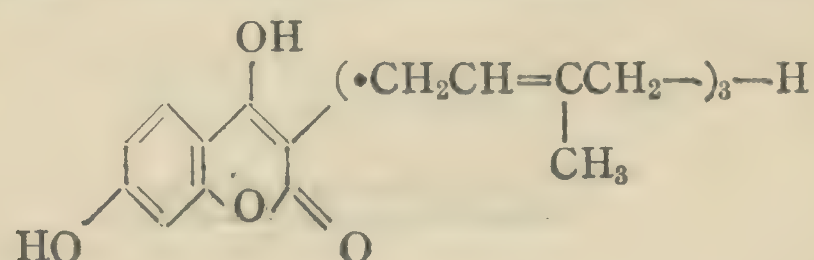
(3) Ostrutin (6-Geranyl-7-hydooxy-coumarin):

$C_{19}H_{22}O_3$；mp. 119°C；存在於 *Peucedanum ostruthium* 之根中。[4]



(3) **氨臭松脂酚 Ammoresinol** (3-Farnesyl-4,7-dihydroxy-coumarin):

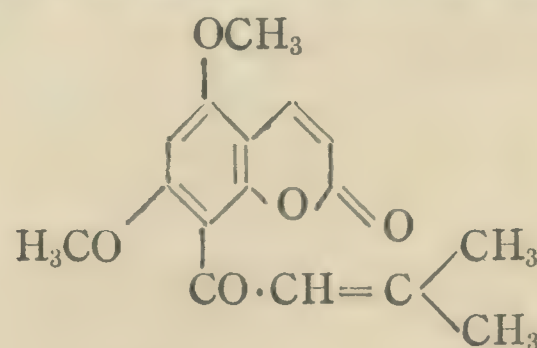
$C_{24}H_{30}O_4$；mp. 108°C；存在於 *Dorema ammoniacum* (*Umbelliferae*) 中。[5]



※ 獨活之成分：

1. 無毛獨活內酯 Glabra-lactone:

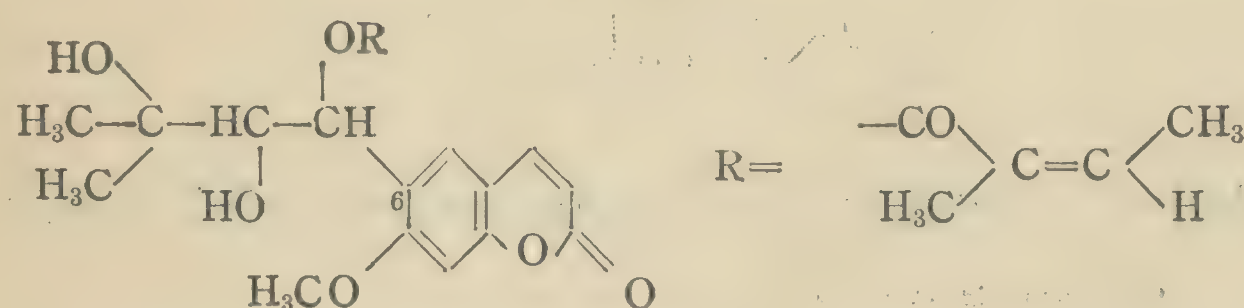
$C_{16}H_{16}O_5$；mp. 130°C；存在於日本獨活*Angelica pubescens*[6]；唐竹*Angelica glabra*[7]



1) 〔Späth: Ber. **70**, 1023 (1937)〕。
2) 〔秦、小澤、池城、顏：薬誌，**85**, 656 (1965)〕。
3) 〔Böhme, Pietsoh: Ber. **72**, 773, 780 (1939)〕。
4) 〔Gorup, Besanez: Ber. **7**, 564 (1874)〕。
5) 〔Casparis: Ref. C.I. 987 (1925)〕。
6) 〔藤田、古谷：薬誌，**77**, 537 (1957)〕
7) 〔秦：薬誌，**76**, 666 (1958)〕。

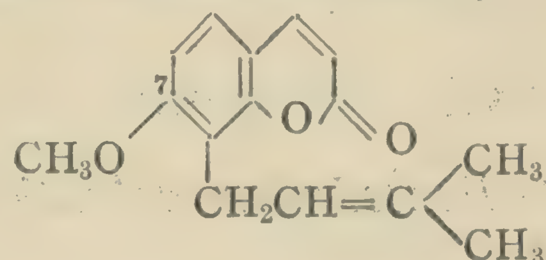
2. 當歸醇 Angelol 〔6-(1-Angeloyloxy-2,3-dihydroxy-isopentenyl)-7-methoxycoumarin〕:

$C_{20}H_{24}O_7$; mp. 104°～105°C ; $[\alpha]_D^{25}$: −94.7 ($CHCl_3$) ；存在於日本獨活 *Angelica pubescens*。[1)]



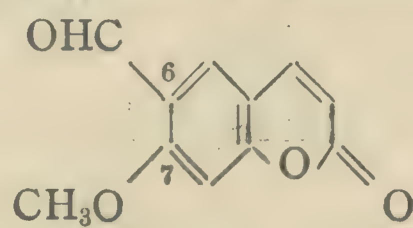
3. Osthol 〔7-Methoxy-8(-2-isopentenyl)-coumarin〕:

$C_{15}H_{16}O_3$; mp. 84°C ；存在於毛獨活 *Angelica hirsutiflora* [2)] ；巴東獨活 [3)]；白根川芎(*Angelica polymorpha*) [4)]；土獨活 *Angelica japonica*。[5)]



4. Angelical (6-Formyl-7-methoxy-coumarin):

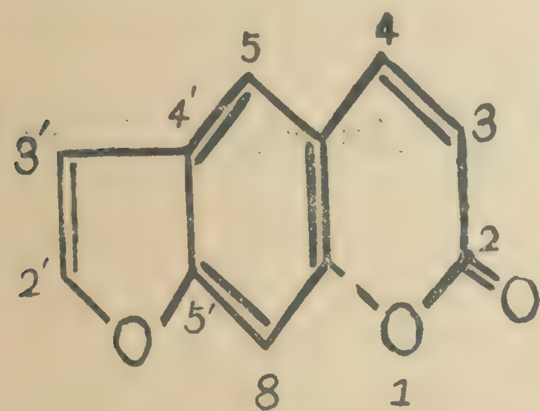
$C_{11}H_8O_4$; mp. 257°C ; 存在於 *Angelica pubescens* [6)]；川獨活 *Angelica* sp. [7)]



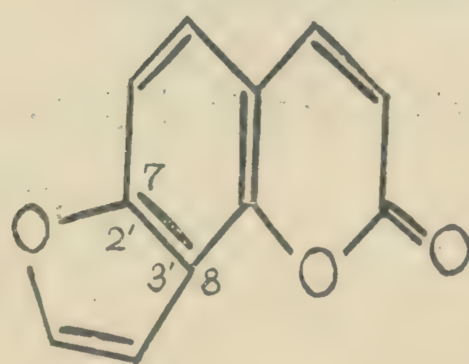
3. 呋喃香豆素類 [8)]

Furocoumarins

Coumarin 之 Benzene-ring 與 Furan-ring 結合，依 Furan-ring 縮合之位置而有 Psoralen type 與 Angelicin type。



Psoralen (6, 7-Furocoumarin)

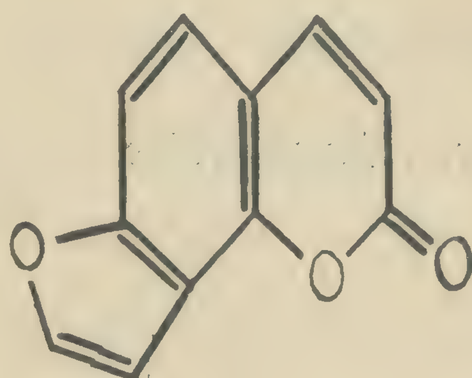


Angelicin (7, 8-Furocoumarin)

1) 〔秦、小澤：藥誌，**87**, 210 (1967); K.Hata, M.Kozawa: Tetra-hedron Letters, No. 50, 4557 (1965)〕。
2) 〔秦、小澤、池城、顏：藥誌，**85**, 656 (1965)〕
3) 〔顏：臺藥誌投稿中 (1967)〕
4) 〔秦、小澤、池城：藥誌，**87**, 464 (1967)〕
5) 〔秦、新田：藥誌，**80**, 742 (1960)〕。
6) 〔秦、小澤：藥誌，**87**, 210 (1967)；秦、田中：藥誌，**77**, 937 (1957)〕
7) 〔木村、秦、顏、陳：藥誌，**78**, 443 (1958)；木村、秦、顏：藥誌，**79**, 1473 (1959)〕。
8) 〔Späth 總說：Ber.**70**, A. 83 (1937)〕;

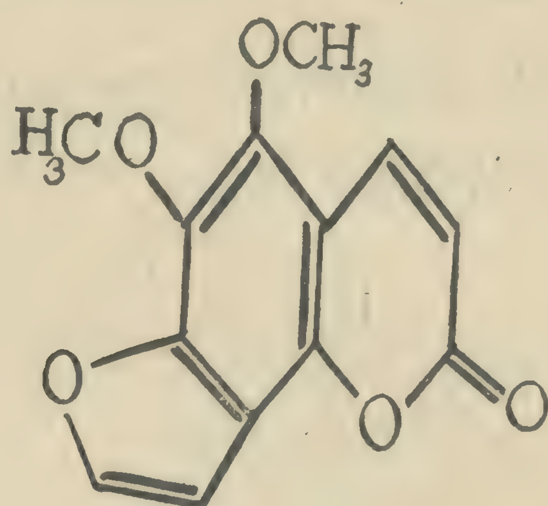
(1) **天使素Angelicin** (Furo-2′,3′:7,8-coumarin):

$C_{11}H_6O_3$; mp. 142°C ; 存在於 *Angelica archangelica* [1] ; *Heracleum lanatum*。[2]



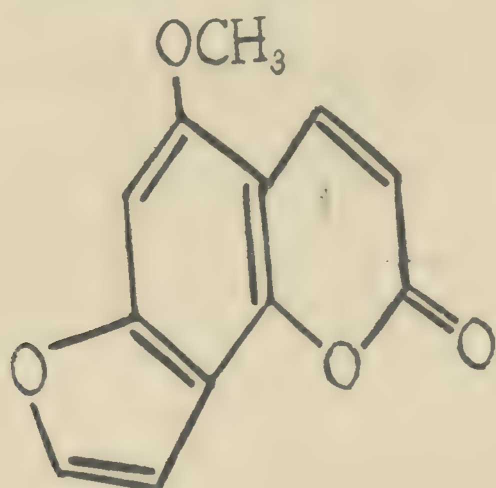
(2) **德苦蔘菜素 Pimpinellin** (5,6-Dimethoxy-angelicin):

$C_{13}H_{10}O_5$; mp. 119°C ; 存在於 *Pimpinella saxifraga* [3] ; *Heracleum lanatum*。[4]



(3) **Iso-bergapten** 〔5-Methoxy-angelicin〕:

$C_{12}H_8O_4$; mp. 224° ; 存在於 *Pimpinella saxifraga* [5] ; *Heracleum lanatum*。[6]



(4) **Sphondin** (6-Methoxy-angelicin):

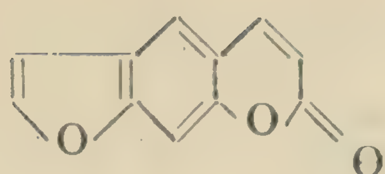
$C_{12}H_8O_4$; mp. 191°C ; 存在於 *Heracleum lanatum*。[7]

(5) **補骨脂素 Psoralen** (Furo-2′,3′:6.7-coumarin):

$C_{11}H_6O_3$; mp. 170°C ; 補骨脂 *Psoralea corylifolia* 之種子 [8]，無花果葉中皆含有

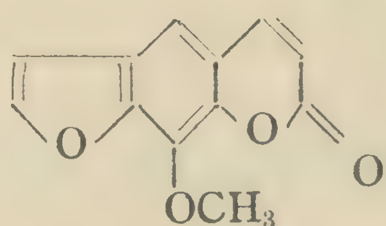
1) 〔Späth: Ber. **67**, 853 (1934)〕
2) 〔藤田、古谷：藥誌，**76**, 555 (1956)〕。
3) 〔Herrog, Hancv: Arch. Pharm. **246**, 402 (1908)〕
4) 〔Fujita, Furuya: Chem. Abstr. **49**, 4241 (1955): **50**, 12999 (1956)〕。
5) 〔Wessly, Nadler: M. **60**,141 (1932)〕
6) 〔Fujita, Furuya: C.A. **50**, 12999 (1956)〕。
7) 〔Fujita, Furuya: C.A. **50**, 12999 (1956)〕。
8) 〔Jois, Rao· C.II 77 (1933)〕

Psoralen。



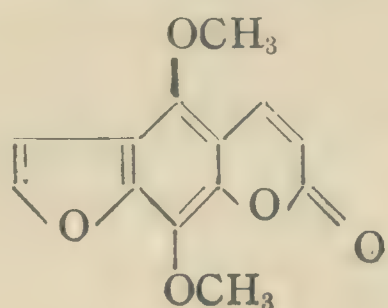
(6) **黃色毒素 Xanthotoxin** (8-Methoxy-psoralen):

$C_{12}H_8O_4$；mh. 146°C；*Fagara xanthoxyloides* 的果實中[1)]；*Ruta chalepensis* 的果實中[2)] 皆有存在。



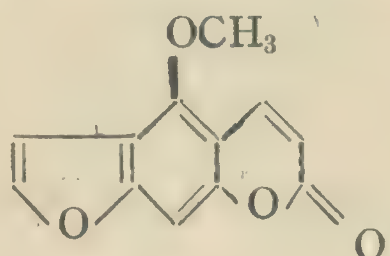
(7) **異德苦蔘棻素 Iso-pimpinellin** (5,8-Dimethoxy-psoralen):

$C_{13}H_{10}O_5$；mp. 151°C；存在於 *Angelica japonica*[3)]；*Angelica hirsutiflora*[4)]；*Pimpinella saxifraga*[5)]；*Seseli indicum* 種子中。[6)]



(8) **Bergapten** (5-Methoxy-psoralen):

$C_{12}H_8O_4$；mp. 191°C；存在於日本當歸 *Angelica acutiloba* 之根及果實；山當歸 *Angelica hirsutiflora*[7)]；牡丹人參 *Peucedanum japonicum*[8)] 等。



※ **白芷之成分**

白芷廣用於漢方中，當風邪、頭痛、鼻炎等的鎮痛、鎮靜作用。

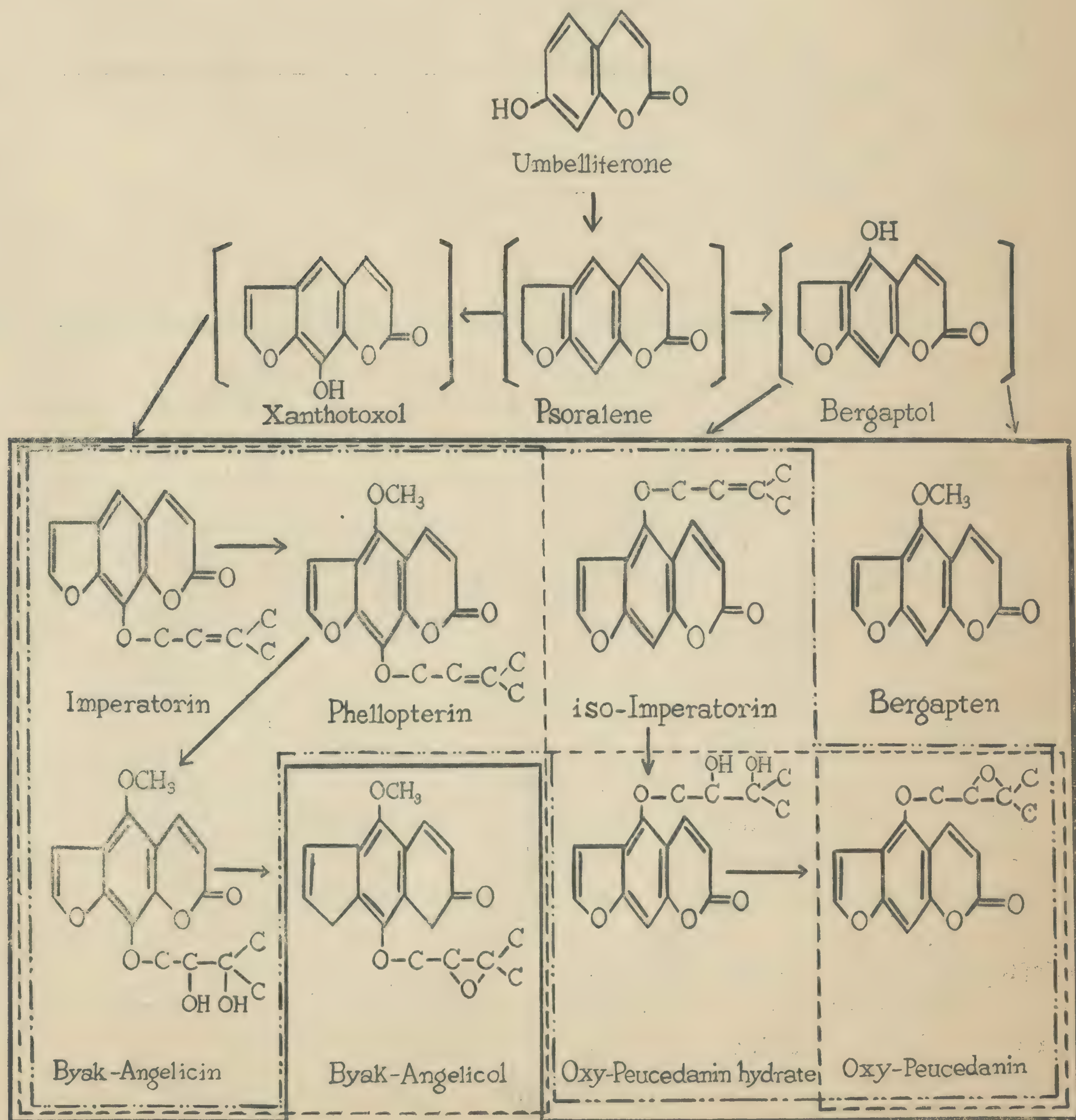
日本產白芷（和白芷）之學名近年命名爲 *Angelica dahurica* Benth. et Hook. var. *dahurica*；中國產白芷（唐白芷），近年依木村等氏命名爲 *Angelica dahurica* Benth. et Hook var. *Pai-chi* Kimura, Hata et Yen[9)]；從前大本山芹菜(臺灣獨活) *Angelica*

1) 〔Priess: C.II. 94 (1911)〕
2) 〔Brandt: C.II. 1169 (1915)〕
3) 〔秦、新田：藥誌 **80**, 742 (1960)〕
4) 〔秦、小澤、池城、顏：藥誌 **85**, 656 (1965)〕
5) 〔Heut: Arch. Pharm. **236**, 162 (1898)〕
6) 〔Späth: Ber. **72**, 821 (1939)〕。
7) 〔秦、小澤、池城、顏：藥誌，**85**, 656 (1965)〕
8) 〔顏、賴、陳：臺藥誌投稿中〕
9) 〔木村、秦、顏：植研，**35**, 205 (1960)〕

formosana Boiss. 被認爲是的 *Angelica dahurica* 地方性變種，依著者研究的結果，改稱爲臺灣白芷 *Angelica danurica* Benth. et Hook var. *formosana* (Boiss) Yen。[1]

經研究的結果，以上三種依成分的關係，由 Chart I 及 Table I. II 中圖亦出來，除 Bergapten 以外，均屬於 Furocoumarin 的 isopren type，且均集中分佈於唐白芷，和白芷及臺灣臺芷中，因此三者於生合成系上甚爲接近。

※ Chart I. Occurrence and Mode of formation of the Coumarin Coumpounds in *A.dahurica* vas. *formosana* and other related species.
……var. *formosana*. (臺灣白芷)
……var. *dahurica*. (日本白芷)
……var. *pai-chi*. (唐白芷)



1) 〔顏，林，凌，賴：臺藥誌 Vol. 17. No. 2, 63 (1965)〕

※ Table I. Coumarin Derivatives Isolated from the Roots of *A. dahurica* var. *formosana* and Allied plants

Components / Plants	Byak-angelicol	Byak-angelicin	Oxy-peucedanin	Imperatorin	Iso-imperatorin	Phellopterin	Bergapten	Oxy-peucedanin hydrate.
A. dahurica var. *formocana* (臺灣白芷 1)			+	+	+	+a)1	+	+
A. dahurica var. *dahurica* (日本白芷 2)	+a)2	+	+	+		+		
A. dahurica var. *pai-chi* (唐 白 芷 2)		+	+a)3	+	+	+		

a. Isolated in the largest yield.

1) 顏、林、凌、賴：臺藥誌，**17**, 63 (1965)

2) 秦、小澤、顏：藥誌，**83**, 606 (1963)

※ Table II.

Coumarins	Molecular structure	Melting point (°C)	Substituents R_1, R_2 (furocoumarin skeleton with R_1 and R_2)
Byak-angelicol	$C_{17}H_{16}O_6$	106	$R_1=OCH_3$, $R_2=OCH_2-CH-C(CH_3)_2$ (CH and C bridged by O)
Byak-angelicin	$C_{17}H_{18}O_7$	117	$R_1=OCH_3$, $R_2=OCH_2-CH(OH)-C(OH)(CH_3)_2$ (printed: CH OH)
Oxypeucedanin	$C_{16}H_{14}O_3$	143	$R_1=OCH_2-CHC(CH_3)_2$ (CH and C bridged by O), $R_2=H$
Imperatorin	$C_{16}H_{14}O_4$	103	$R_1=H$, $R_2=OCH_2CH=C(CH_3)_2$
Iso-imperatorin	$C_{16}H_{14}O_4$	109	$R_1=OCH_2CH=C(CH_3)_2$, $R_2=H$
Phellopterin	$C_{17}H_{16}O_5$	102	$R_1=OCH_3$, $R_2=OCH_2CH=C(CH_3)_2$
Bergapten	$C_{12}H_8O_4$	191	$R_1=OCH_3$, $R_2=H$
Oxy-peucedanin hydrate	$C_{16}H_{16}O_6$	135	$R_1=O-CH_2-CH(OH)-C(OH)(CH_3)_2$, $R_2=H$

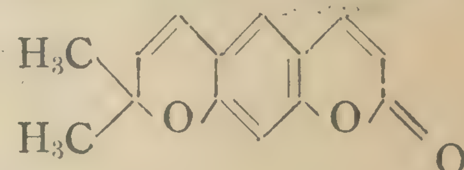
4. 吡喃香豆素類

Pyranocoumarins

Furo-coumarin 中之 Furan-ring 被 2-Dimethyl-pyran-ring 取代所成之縮合物。

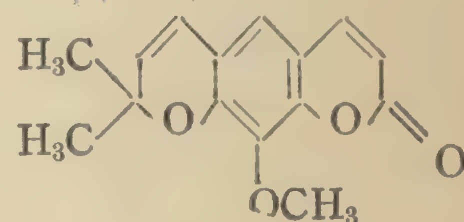
(1) 美秦椒素 Xanthyletin:

$C_{14}H_{12}O_3$; mp. 129°C ；與 **Xanthoxyletin** (5-Methoxyl xanthyletin) 共存於 *Xanthoxylum americanum* 的樹皮 [1]，或 Karasu-zansho (*Xanthoxylum ailanthiodes*) 的根皮中。[2]



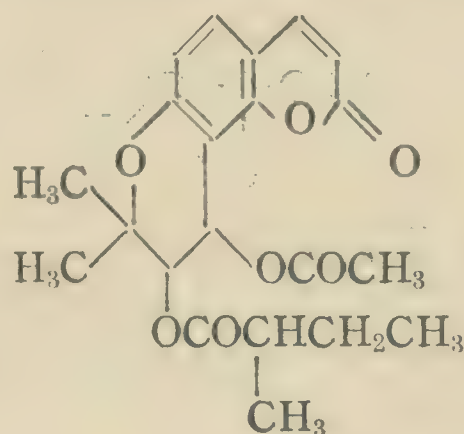
(2) Luvangetin:

$C_{15}H_{14}O_4$; mp. 109°C ; 印度產的 *Luvunga scandens* (*Rutaceae*) 中含有。[3]



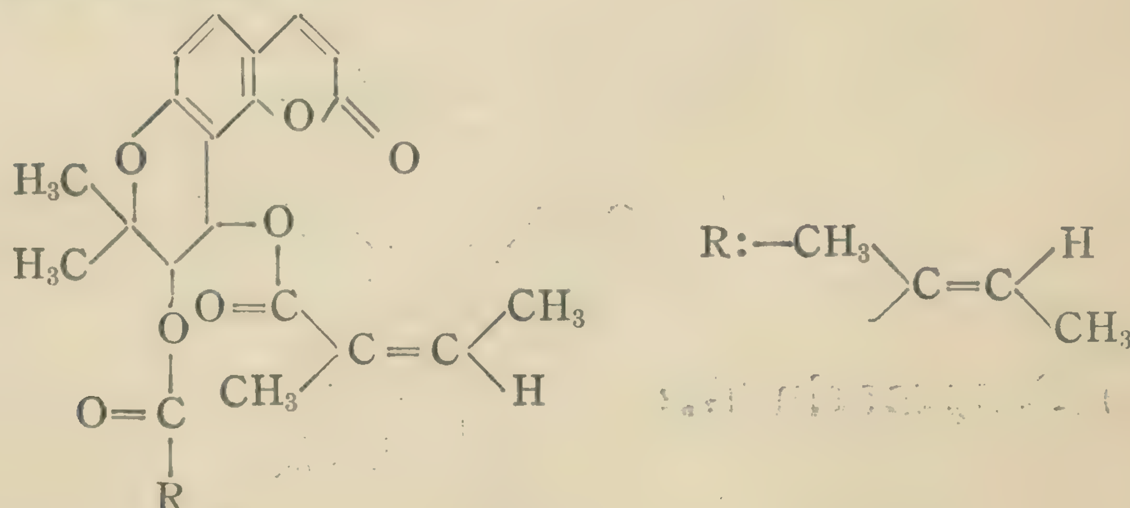
(3) Visnadin:

$C_{21}H_{24}O_7$; mp. 86°C ; 存在於 *Ammi visnaga* L. 之根中。[4]



(3) Anomalin (3′,4′-Diangeloyloxy-3′,4′-dihydro-seselin):

$C_{24}H_{26}O_7$; mp. 174°C ; $[\alpha]_D^{27}$ −78.4° (EtOH) ; 存在於 *Angelica anomala* 之根 [5]；白花前胡 *Peucedanum praeruptorum*。[6]

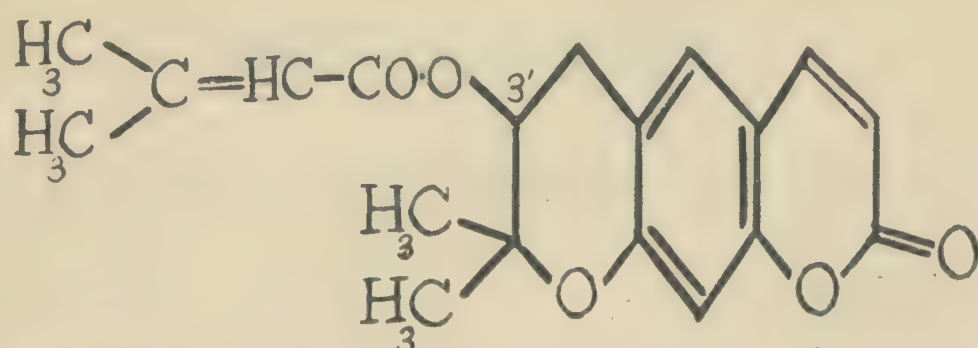


※ 前胡之成分〔1～4〕:

1. Decursin (3′-Senecioyloxy-3′,4′-dihydro-xanthyletin):

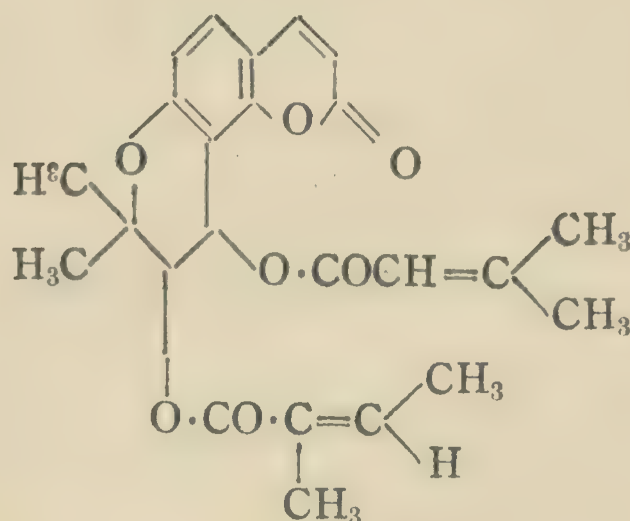
1) 〔Späth: Ber. **70**, 2276 (1937)〕
2) 〔森田、清水：藥誌，**86**,732 (1966)〕。
3) 〔Späth: Ber. **73**, 1361, (1940); **74**, 193 (1941)〕。
4) 〔Smith, Hosansky: JACS, **79**, 3538 (1957)〕。
5) 〔Hata, Kozawa, Ikeshiro: Chem. Pharm. Bull. **14**, 94 (1966)〕
6) 〔Hata, Sano, Yen: Chem. Pharm. Bull. 投稿中〕。

$C_{19}H_{20}O_5$；mp. 111°C；〔α〕$_D^{15}$ +172.4° (CHCl$_3$)；存在於日本前胡 *Angelica decursiva* (=*Peucedanum decursivum*) 根莖中。[1]



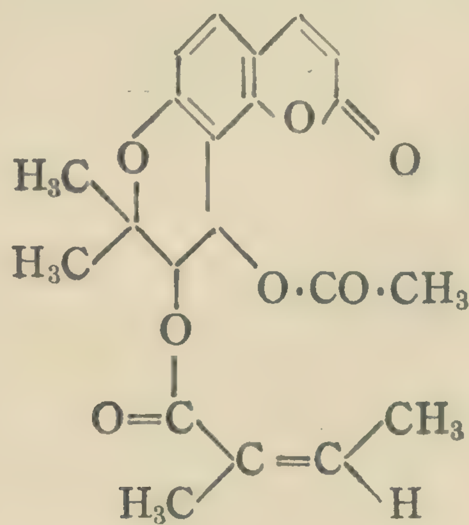
2. 臺灣前胡素 Peuformosin (3′-Angeloyloxy-4′-senecioyloxy-3′,4′-dihydro-seselin):

$C_{24}H_{26}O_7$；mp. 155°～156°C；〔α〕$_D^{27}$ + 67.3° (CHCl$_3$)；存在於臺灣前胡 *Peucedanum formosanum* 之根中。[2]



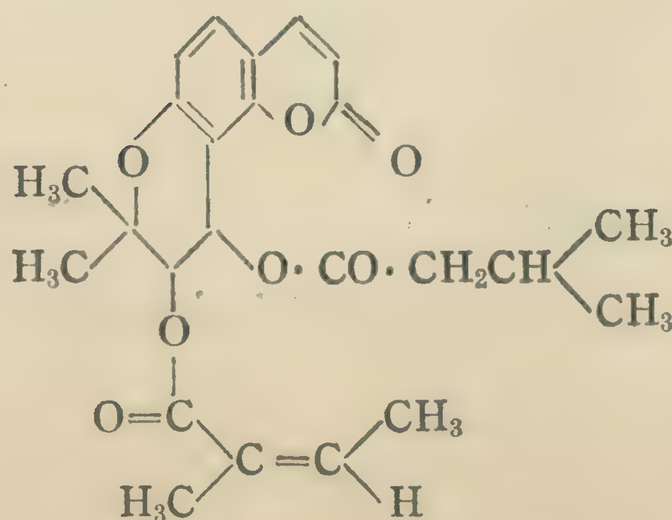
3. 白花前胡素(I) Peupraerin I.:

$C_{21}H_{22}O_7$; mp. 134～134.5°C ; 〔α〕$_D$+38.6 (EtOH)；存在於江蘇前胡（白花前胡）*Peucedanum praeruptorum*。[3]



4. 白花前胡素(II) Peupraerin II.:

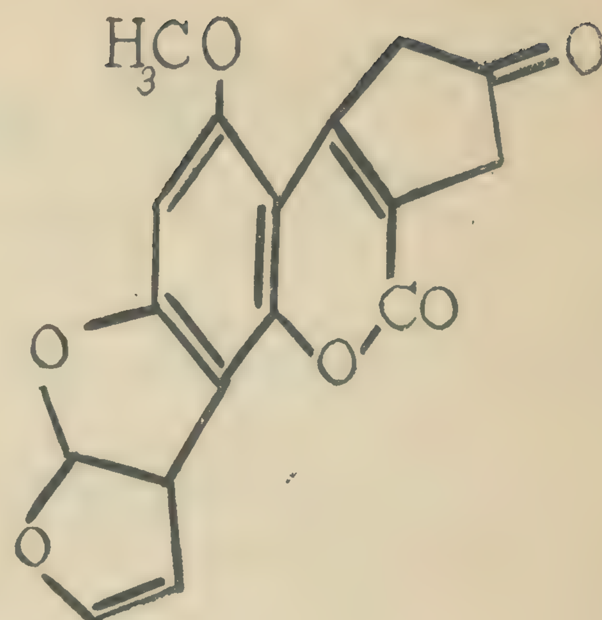
$C_{24}H_{28}O_7$；mp. 145°C～147°C；[3]



1) 〔Hata, Sano: Tetrahedron Letters, No. **14**, 1416 (1966)〕。
2) 〔Hata, Kozawa, Yen: Chem. Pharm. Bull. **14**, 442 (1966)〕。
3) 〔Hata, Sano, Yen: Chem. Pharm. Bull.投稿中〕。

〔附〕**黃麴菌毒素B. Aflatoxin B_1**

$C_{17}H_{12}O_6$ mp. 269° ***Aspergillus flavus*** 中。[1]



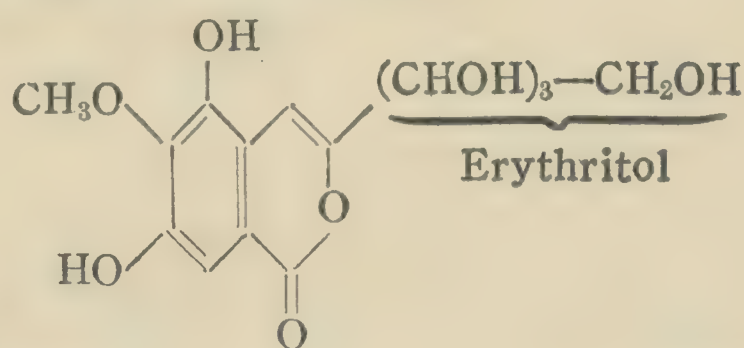
5. 異香豆素類

Iso-coumarins

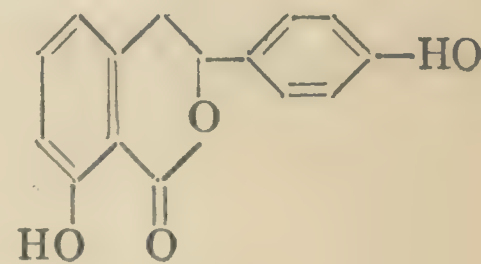
此類化物是 Coumarin 的化學構造中，−CO 基團和 =O 基團的位置互換而成的，其性質與 Coumarin 顯然有異。

(1) Bergenin:

$C_{14}H_{16}O_9 \cdot H_2O$; mp. 130°C ; mp. 230°C (Anhydrate) ；存在於 ***Bergenia crassifolia*** 之根；***Mallotus japonicus*** 之樹皮[2] ；***Saxifraga sibirica*** 根莖[3]；***Corylopsis spicata*** 樹皮[4]；矢車草 (***Rodgersia podophylla***) 之根莖。[5]

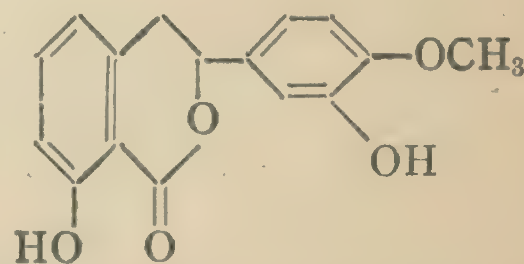


(2) 紫陽花酚 Hydrangenol:



$C_{15}H_{12}O_4$; mp. 181°C ; mp. 181°C ；存在於紫陽花 ***Hydrangea macrophlla*** var. ***Otakusa*** 之花瓣。[6]

(3) 甘茶素 Phyllodulcin:



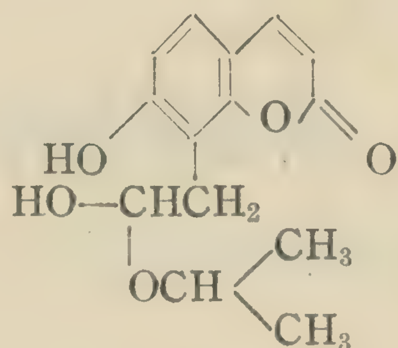
$C_{16}H_{14}O_5$; mp. 105°～110°C ; $[\alpha]_D$+67.9° (acetone) ；存在於甘茶 ***Hydrangea macrophylla*** var. ***thunbergii*** (***Saxifragaceae***)。[7]

1) 〔宮木、栗飯厚：食品衞生學雜誌，**6**, 2 (1965)〕。
2) 〔本間：農化，**15**, 394 (1939); 長谷川：藥誌，**61**, 307, 313 (1914)〕
3) 〔Tschits Chibabin: Ann. **469**, 93 (1929)〕
4) 〔服部：日化，**50**, 537 (1929)〕
5) 〔八卷、井上：植誌，**58**, 77 (1944)〕。
6) 〔朝比奈、淺野；藥誌，**49**, 117 (1929); **50**, 573, 1103 (1930); **51**, 749 (1931)〕。
7) 〔朝比奈、上野：藥誌，**36**, 146 (1916);上野：藥誌，**51**, 207 (1931);上野、栗倉：藥誌，**54**,195 (1934); 朝比奈、淺野：藥誌，**49**, 117 (1929); **50**, 573, 1103 (1930)〕。

6. 其他的香豆素類
Other Coumarins

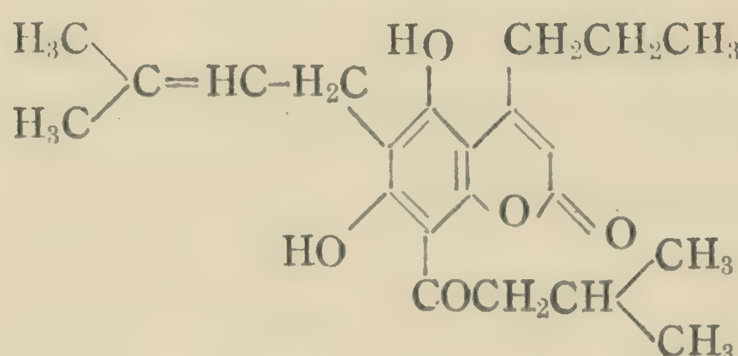
(1) **Calcicolin** [8-(β-Hydroxy-β-isopropoxyethyl)-umbelliferon]:

$C_{14}H_{16}O_5$; mp. 172°C; 存在於 ***Angelica saxicola*** var. ***Yoshinagae*** (***Umbelliferae***)。[1] 屬於 Semiacetal type。



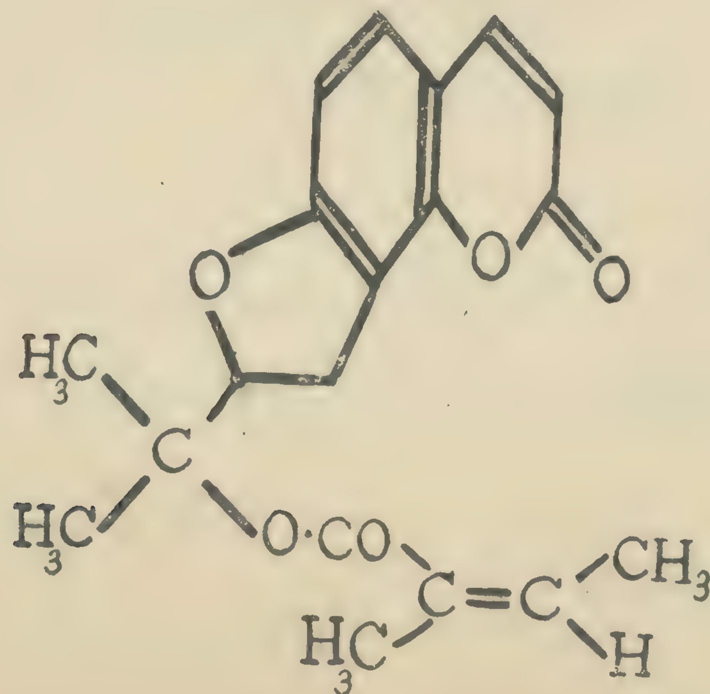
(2) **Mammein** (4-*n*-Propyl-5,7-dihydroxy-6-isopentenyl-8-isovaleryl-coumarin):

$C_{22}H_{28}O_5$; mp. 129.5°C; 存在於 ***Mammea americana*** L.。[2]



(3) **Columbianadin:**

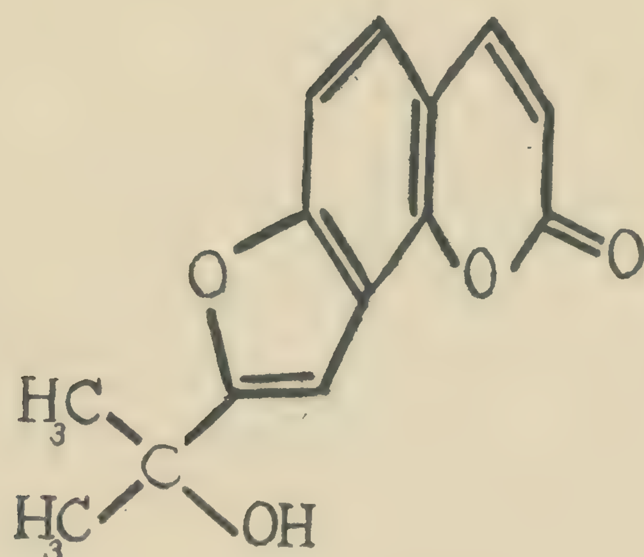
$C_{19}H_{20}O_5$; mp. 122°C; $[\alpha]_D^{27}$ +26.5 (Dioxane) 存在於 ***Lomatium columbianum*** [3] 及 ***Peucedanum palustre*** 之根。[4]



1) [中林：日化，**83**, 183 (1962)]。
2) [C.Djerassi: JACS **80**,3686 (1958)]。
3) [R.E.Willette, T.O.Soine: JPS **53**,275 (1964)]
4) [B.E.Nielsen, J.Lemmich: Acta Chemica Scandinavica **18**, 1379 (1964)]。

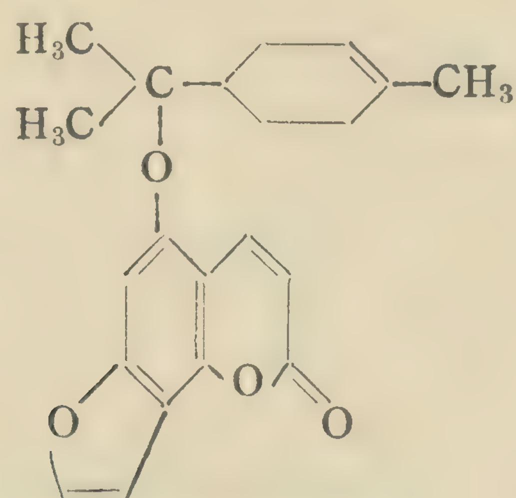
(4) **Oroselol:**

$C_{14}H_{12}O_4$; mp. 151°C ; 存在於 *Nardostachys jatamansi* DC. 之根(*Valerianaceae*)。[1]



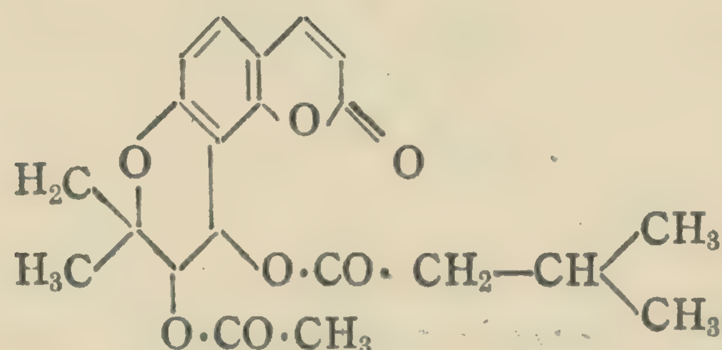
(5) **Archangelin:**

$C_{24}H_{22}O_4$; mp. 132°C ; 存在於 *Angelica archangelica* L.。[2]

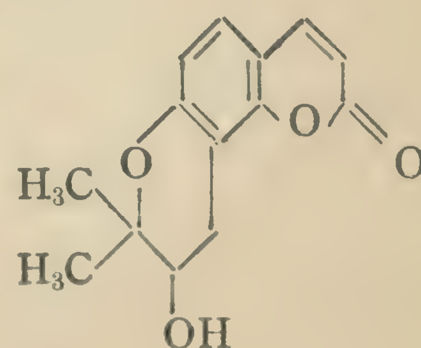


(6) **Suksdorfin:**

$C_{21}H_{24}O_7$; mp. 141°C ; $[\alpha]_D^{24}$ +4° (EtOH) ; 存在於 *Lomatium suksdorffii* 之果實。[3]



(7) **Lomatin** (Jatamansinol):



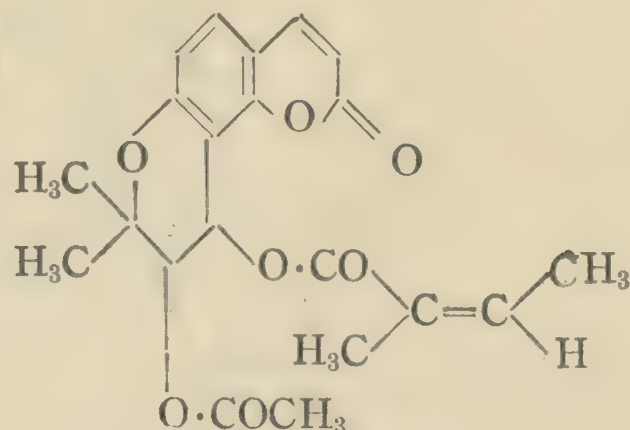
$C_{14}H_{14}O_4$; mp. 188°C [1] ; mp. 183°C [2] ; Lomatin 是 *Lomatium muttallii*的Coumarin成分 [4] ; **Jatamansinol** 是 *Nardostachys jatamansi* 根部之 Coumarin 成分。[5]

---

1) 〔Sambhag. et al: Tetrahedron **20**, 2605 (1964)〕。
2) 〔Chatterjee, Gupta: Tetrahedron Letters, No. 29, 1961 (1964)〕。
3) 〔Willette, Soine: J.P.S. **51**, 149 (1962)〕。
4) 〔T.O.Soine, F.H.Jaward: JPS, **53**, 990 (1964)〕
5) 〔Sambhag et. al: Tetrahedron **20**, 1605 (1964)〕。

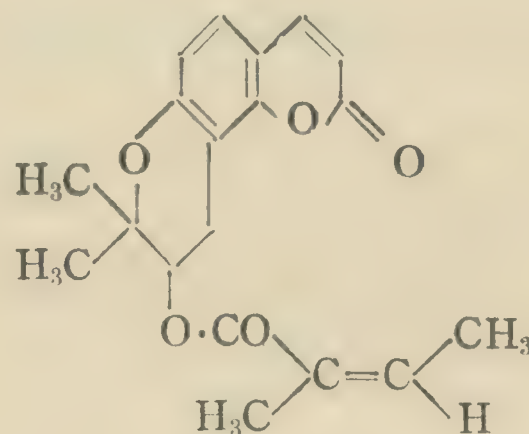
(8) Pteryxin:

$C_{21}H_{22}O_7$; mp. 82.5°C ; $[\alpha]_D^{22}$ +10° (EtOH) ; 存在於 ***Pteryxia terebinthina*** var. ***terebinthina***。[1]



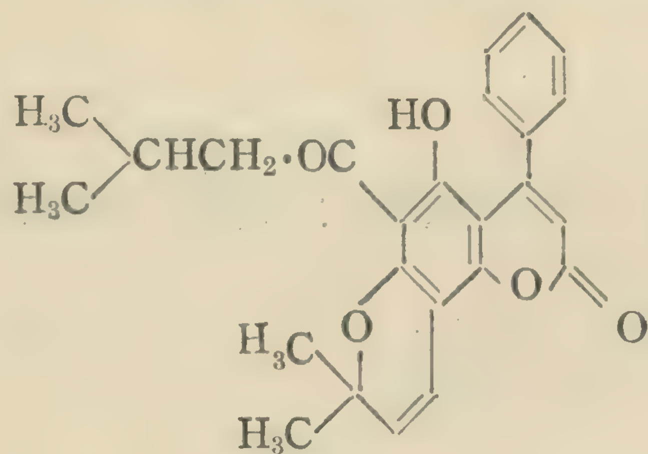
(9) 蛇床子素 Jatamansin[1] (Selinidin)[2] :

$C_{19}H_{20}O_5$; mp. 98°C[1] ; mp. 97°～98°C ; $[\alpha]_D^{25}$ −24.06 ; $[\alpha]_D^{29}$+20.3(dioxane)。[2]
存在於 ***Selinum vaginatum***。[3]



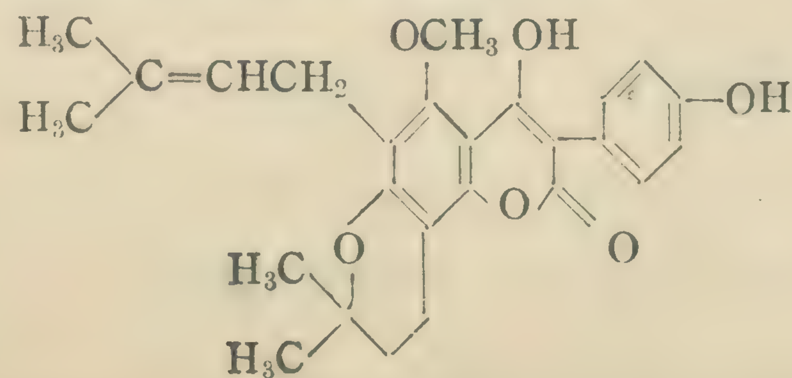
(10) Mammeigin: :

$C_{25}H_{24}O_5$; mp. 144°-146°C ; 存在於 ***Mammea americana*** L. (***Guttiferae***) 之種子。[4]



(11) Scandenin:

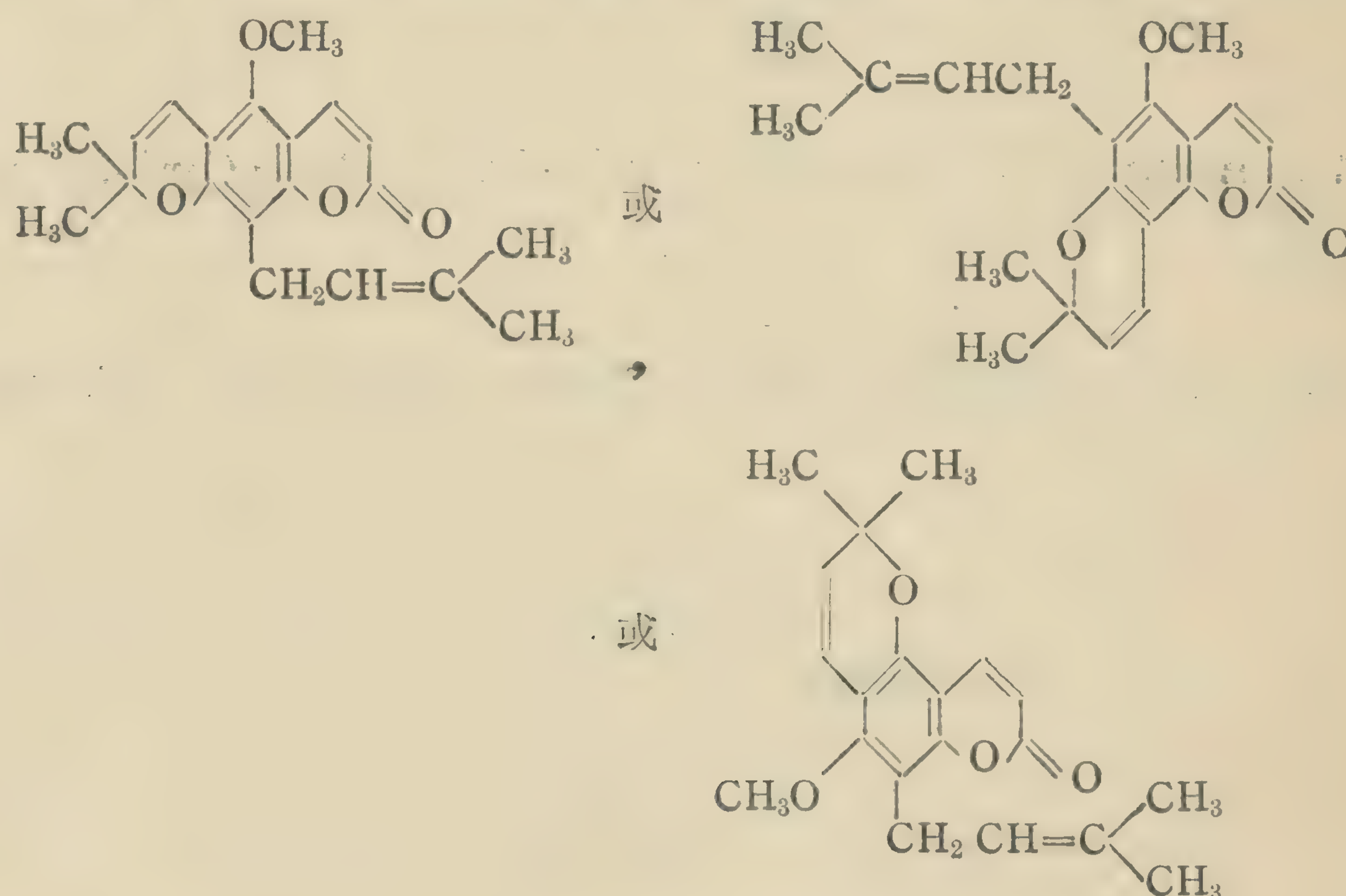
$C_{26}H_{26}O_6$; mp. 231°C ; 存在於 ***Derris scandens***。[5]



1) [R.E.Willette, T.O.Soine: JPS, **51**, 149 (1962)],
2) [Shanbhag et al: Tetrahedron **20**, 2605 (1964)]
3) [Seshadri, Sood: Tetrahedron Lettres. No. 45, 3367 (1964)]。
4) [Finnegan, Mveller: Chem. Ind. 1065 (1964)]。
5) [Clarke: J. Org. Chem. **8**, 489 (1943); Pelter, Stainton: Tetrahedron Letters No. 19, 1209 (1964)]。

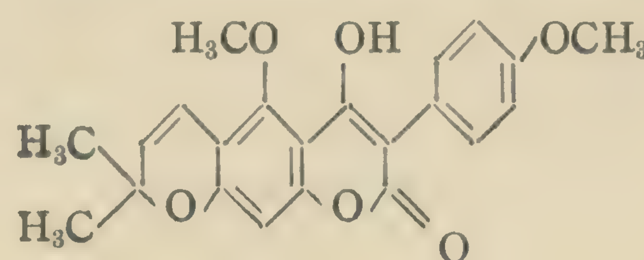
(12) Avicennin:

$C_{20}H_{22}O_4$；142°C；存在於 *Zanthoxylum avicennae* (*Rutaceae*) 之樹皮。[1]



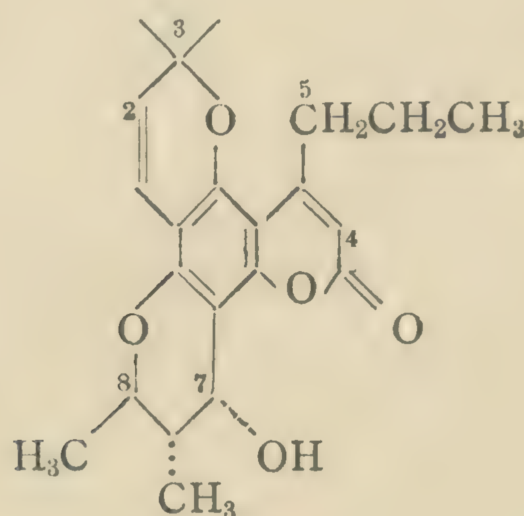
(13) 洛布士達酸 Robustic acid:

$C_{22}H_{20}O_6$；mp. 208°～210C；存在於 *Derris robusta* (*Leguminosae*) 之根。[2]



(14) Costatolide:

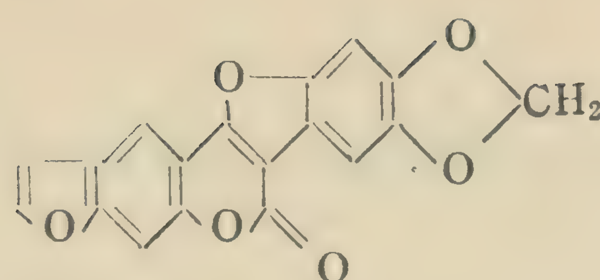
$C_{22}H_{26}O_5$；mp. 182°C；$[\alpha]_D^{25}$ −19.9° ($CHCl_3$)；存在於 *Calophyllum costatum* (*Guttiferae*)。[3]



(15) Erosnin:

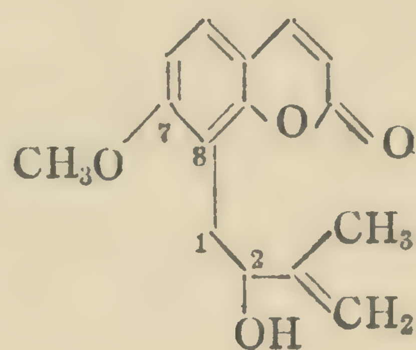
$C_{18}H_8O_6$；mp. 360°C (decomp.)；存在於 *Pachyrrhizus erosus* (*Leguminosae*)。[4]

1) 〔H.R.Arthur, C.M.Lee: J.C.S. 4654 (1960)〕。
2) 〔A.P.Johnson, A.Pelter: Tetrahedron Letters, No. 20, 1207 (1964)〕。
3) 〔G.H.Stout, K.L.Stevens: J.Org. Chem. **29**, 3604 (1964)〕。
4) 〔Eisenbeiss, Schmid: Helv. **42**, 61 (1959)〕。



(16) 苦橙醇 Auroptenol 〔7-Methoxy-8(2-hydroxy-3-methyl-3-butenyl)-coumarin〕:

$C_{15}H_{16}O_4$；mp. 110°C；$[\alpha]_D^{26}$ 14°；存在於 Bitter Orange oil (*Citrus aurantium* subsp. *amara* L.)。[1]



1) 〔Stanley, Waiss, Lundin, Wannie: Tetrahedron, Vol. 21, 89 (1965)〕。

第二十三章 地 衣 類
Leichenes

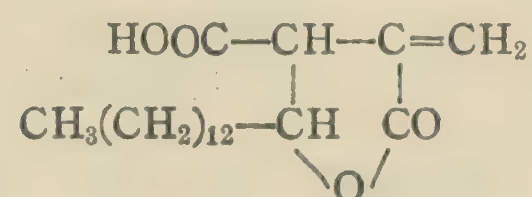
地衣類 Lichenes 是菌類，單細胞綠藻或兩者共生體中的結晶性成分，迄今分離出的已經有一百八十多種，且大部份的化學構造皆已解決[1]。

本章中，將依其化學的性質分類，且將其代表性的物質舉例說明。

1. 脂肪族酸及內酯
Aliphatic acid and lactone

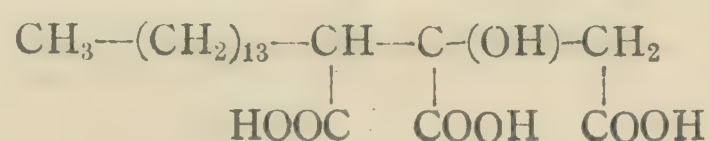
(1) 原地衣酸 Proto-lichesteric acid:

$C_{19}H_{32}O_4$；mp. 105°C；其 *l*-form 存在於 *Cetraria crispa*；*d*-form 者存在於 *Cetraria islandica*（依蘭苔）。



(2) Caperatic acid (α-Cetylcitric acid monomethyl ester):

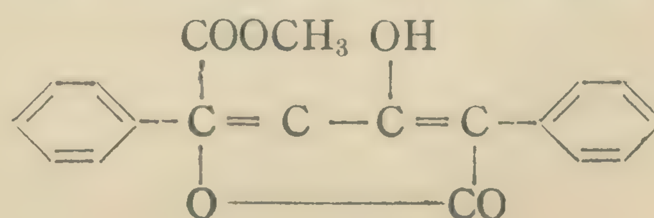
$C_{21}H_{38}O_7$；mp. 133.5°C；存在於 *Parmelia caperata* 中。(Nor-Caperatic acid之 monomethyl ester)



2. 芳香族酸
Aromatic acid

(1) Vulpinic acid (Pulvic acid methylester):

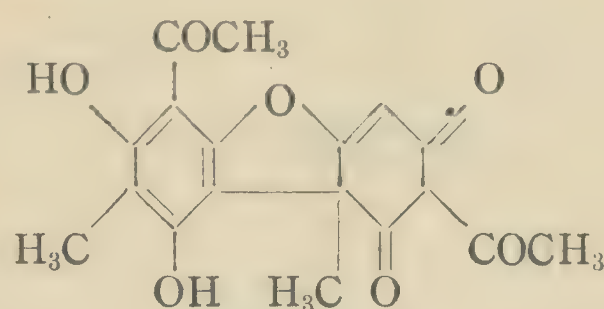
$C_{19}H_{14}O_5$；mp. 148°C；黃色結晶。存在於 *Evernia vulpina*；*Cetraria juniperina* 中。



(2) 松羅酸 Usnic acid:

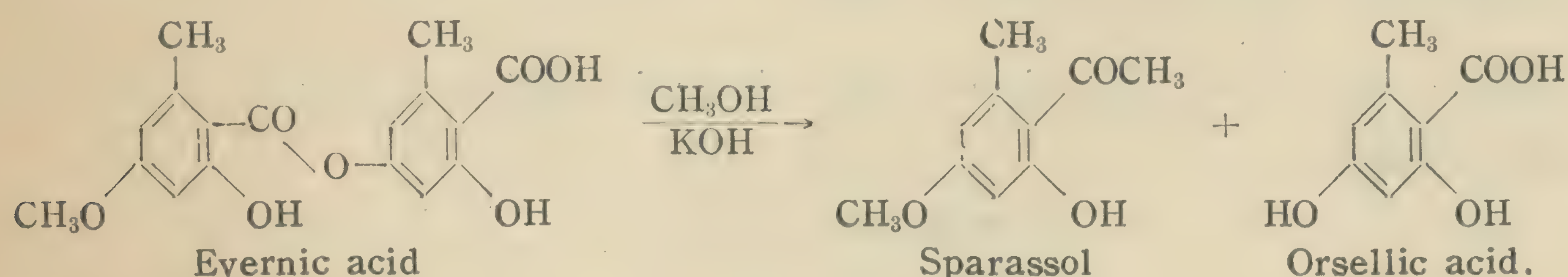
1) 〔Y. Asahina, S.Shibata; Chemistry of Lichen Substances (1954); 朝比奈：日本之地衣 I, II (1952); 朝比奈、柴田：地衣成分之化學 (1948)〕。〔高橋、柴田：藥誌 **71**, 1083 (1951)〕。

$C_{18}H_{16}O_7$；mp. 204°C；黃色結晶。廣佈於地衣中，是最常見的一種；*Usnea longissima*（松蘿），*Usnea diffracta* 中皆含有。[1]

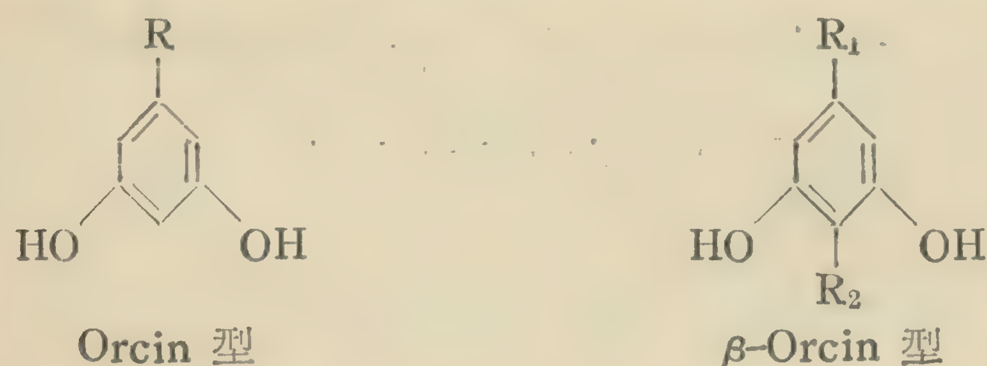


3. 芳香羥酸酯 Depsides

是 Phenolcarboxylic acid 二到三分子中，其水酸基和羧基相互結合成 ester 狀而成，利用 methanolic alkaline 於 40°C 溫度下 methanolysis，則生成各一分子 Phenolcarboxylic acid 的衍生物。

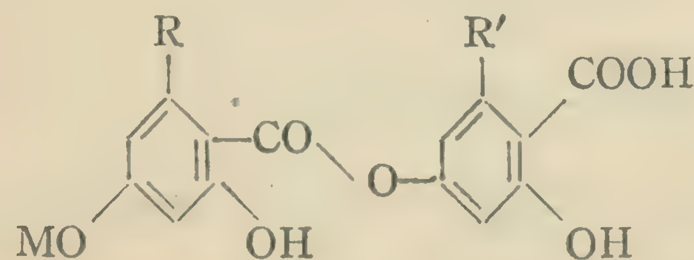


所形成的 Phenolcarboxylic acid 之衍生物可分成 Orcin 型及 β.-Orcin 型二種。



(1) 三羥基甲苯型化合物 Orcin type compounds:

R是 C_1～C_7 的 *n*-alkyl group，或 $-CH_2COC_3H_7$，$-CH_2COC_5H_{11}$ 等，側鏈是由奇數碳原子數所形成。



a. Lecanolic acid(*P*-Diorsellic acid):

$C_{16}H_{14}O_7$；($R=R'=CH_3$，M=H)；mp. 175°C；存在於 *Parmelia tnictorum*；*Roccella tinctoria*；*Lecanora tartarea* 等。

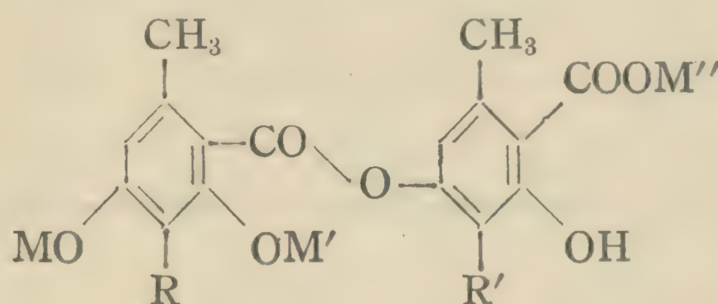
將構造與 Lecanolic acid 相類似的地衣成分，列表如後：

1) 〔Robertson, Curd: Soc. 894 (1937); 柳田：藥誌 **71**, 53 (1951); 高橋、柴田：藥誌 **71**, 1083 (1951)〕。

	R	R_1	M	含 有 地 衣
Evernic acid	CH_3	CH_3	CH_3	*Evernia, Usnea,* etc.
Divaricatic acid	C_3H_7	C_3H_7	CH_3	*Evernia, Ramalina,*
Sphaerophorin	CH_3	C_7H_{15}	CH_3	*Sphaerophorus*
Anziaic acid	C_5H_{11}	C_5H_{11}	H	*Anzia,*
Perlatolic acid	C_5H_{11}	C_5H_{11}	CH_3	*Parmelia perlata*
Imbricaric acid	C_5H_{11}	C_5H_7	CH_3	*Parmelia perlata*

(2) β-三羥基甲苯型化合物 β-Orcin type compounds:

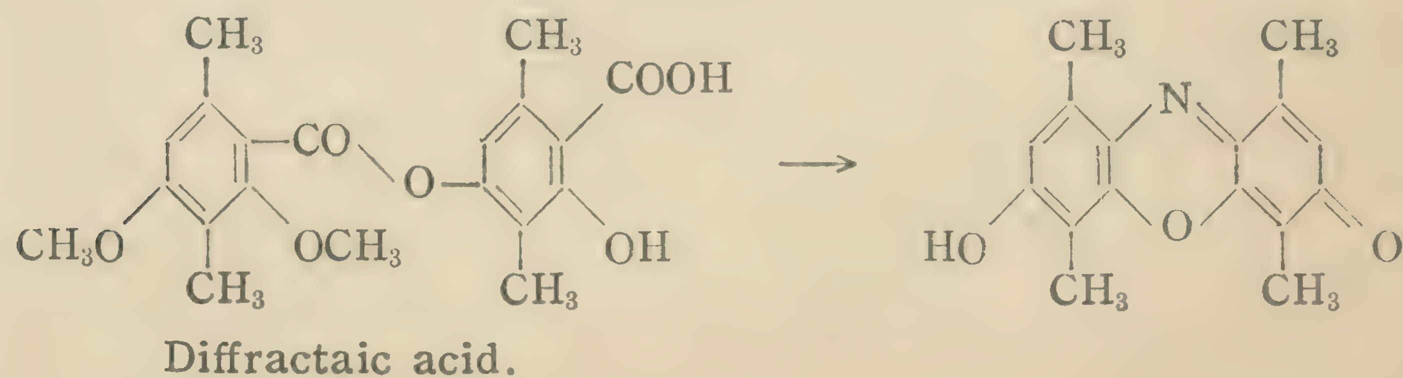
R_1，R_2 是由碳數爲一的$-CH_3$，$-CH_2OH$，$-CHO$，$-COOH$ 等原子團所形成。



	R	R'	M	M'	M''	含 有 地 衣
Obtusatic acid	CH_3	H	CH_3	H	H	*Ramalina obtusata*
Barbatic acid	CH_3	CH_3	CH_3	H	H	*Cladonia, Usnea,*
Diffractaric acid	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	H	*Usnea diffracta*
Atranorin	CHO	CH_3	H	H	CH_3	多數
Baeomycesic acid	CHO	CH_3	CH_3	H	H	*Baeomyces roseus*
Thamnolic acid	COOH	CHO	CH_3	H	H	*Thamnolia vermicularis*

a. Diffractaic acid

$C_{20}H_{22}O_7$；mp. 190°C；存在於 *Roccella tinctoria, Usnea diffracta*。與氨水混合，靜置後則生成石蕊色素 (Lithmus Pigment)，其成因可能是氧化而產生如下述的 Oxazine derivative 之色素也。



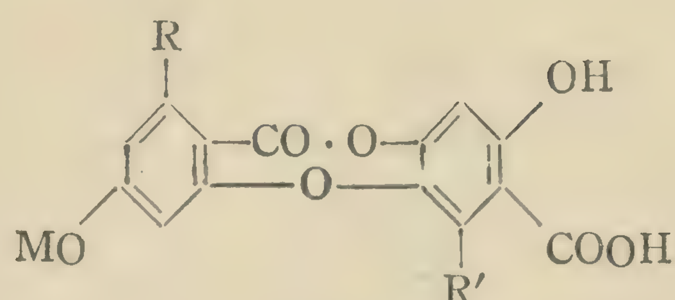
Diffractaic acid.

4. 地衣內酯
Depsidones

是 Depside 的兩核間，各結合基的鄰位互相更換，形成橋狀的 Ether 型結合物；與 Depside

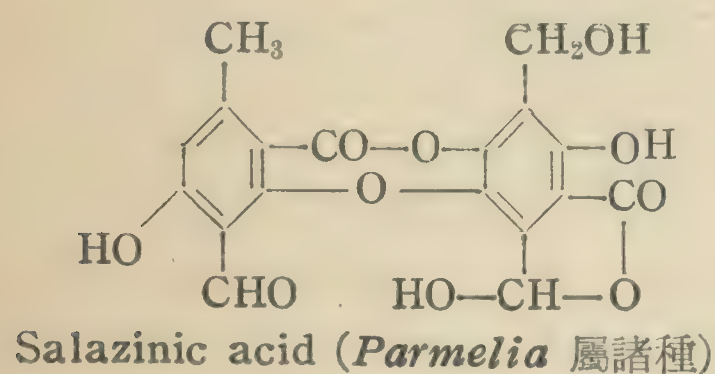
類似，可分成 Orcin type 及 β-Orcin type 兩型。

(1) Orcin type compounds:

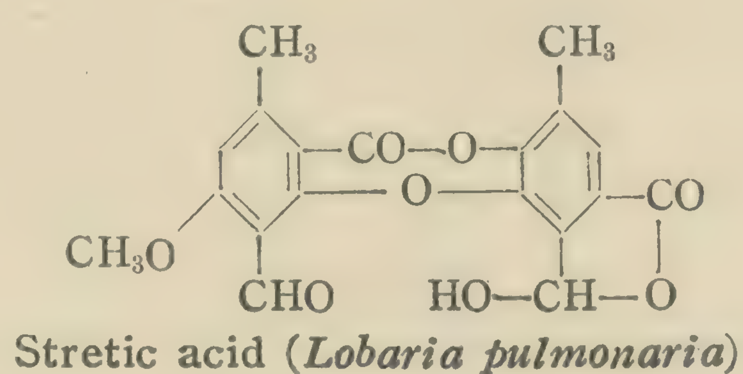


	R	R′	M	
Pysodi acid	$—CH_2COC_5H_{11}$	$—C_5H_{11}$	H	*Parmelia physodes*
α-Collatolic acid	$—CH_2COC_5H_{11}$	$—CH_2COC_5H_{11}$	CH_3	*Cetraria collata*
Alectronic acid	$—CH_2COC_5H_{11}$	$—CH_2COC_5H_{11}$	H	*Alectoria japonica*
Lobaric acid	$—COC_4H_9$	$—C_5H_{11}$	CH_3	*Stereocaulon*

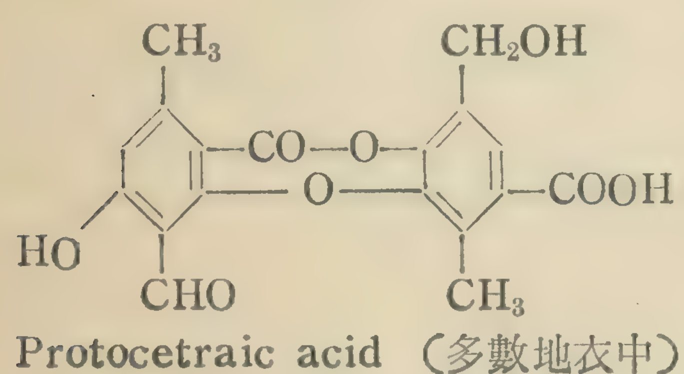
(2) β-Orcin type compounds:



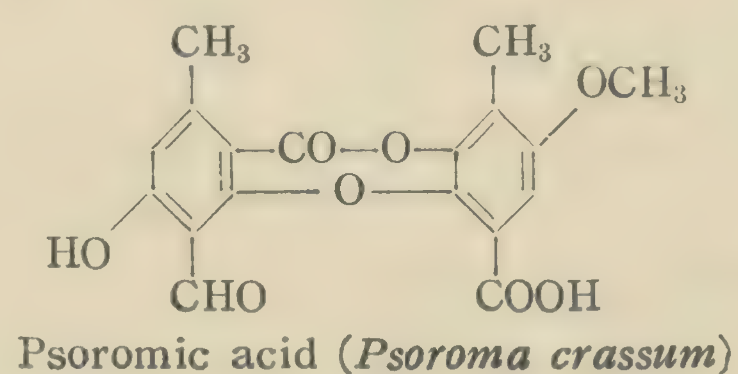
Salazinic acid (*Parmelia* 屬諸種)



Stretic acid (*Lobaria pulmonaria*)



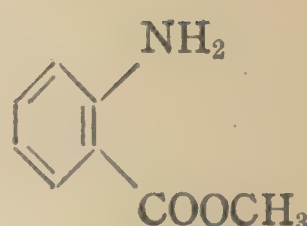
Protocetraic acid (多數地衣中)



Psoromic acid (*Psoroma crassum*)

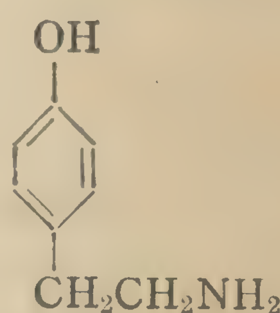
第二十四章 芳 香 族 胺
Aromatic Amines

1. Methyl anthranilate (Methyl-*o*-aminobenzoate):



mp. 255.5°C；bp. 125°C；存在於 橙花油 (Neroli oil)中，含量約 1 %，有橙花油特有之香氣。

2. Tyramine (*p*-Hydroxy phenylethyl amine):

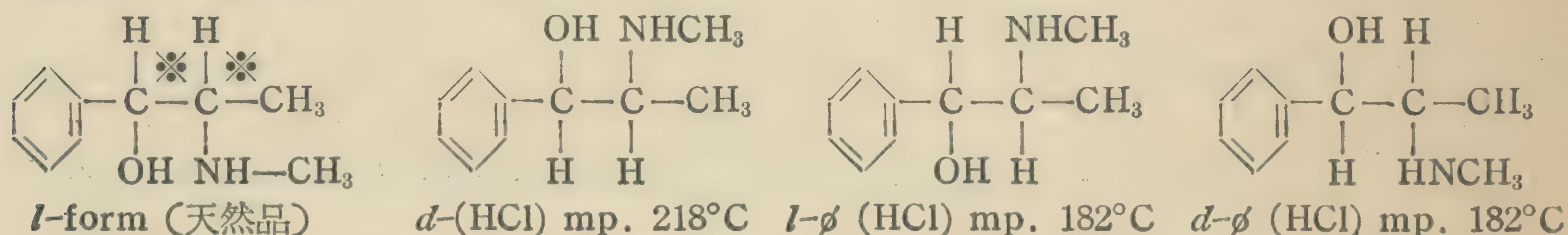


mp. 166°C；bp. 179°～181°C；是麥角 (Ergot) 之成分，有子宮收縮，血管收縮的作用；可依 *p*-Hydroxybenzyl cyanide 的還原合成。

3. *l*-麻黃素 *l*-Ephedrine:

$C_{10}H_{15}NO$；mp. 38.1°C；bp. 225°C；存在於 *Ephedra vulgaris* 等 *Ephedra* 屬植物中，通常與 N-methyl 的化合物共存。

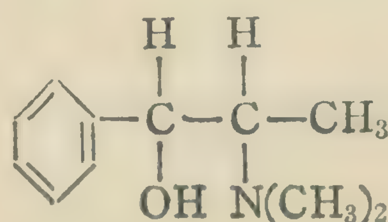
其鹽酸鹽是鎮咳藥。[1]



4. *l*-*N*-甲基麻黃素 *l*-*N*-Methyl-ephedrine:

$C_{11}H_{17}ON$；mp. 88°C；其 HCl salt mp. 192°C [2]

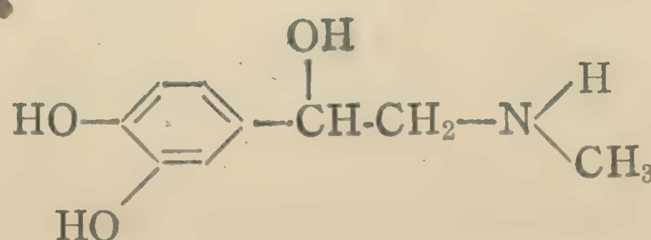
存在於麻黃中，是腦興奮劑，有血壓上昇的作用。



5. 腎上腺素 Adrenaline (Epinephrine):

mp. 216°C。

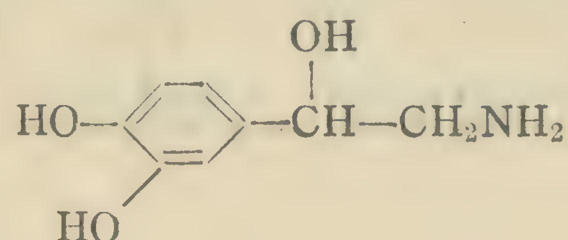
是1901年，高峰讓吉由牛的副腎 *Adrenal medulla* 中發現，有交感神經興奮作用，是血管收縮劑。



1) 〔長井：藥誌 **12**, 109, 181, 823 (1892); **13**, 901, 1186 (1893); **48**, 845 (1928); **50**, 357 (1930)〕。
2) 〔Smith: JCS 2056 (1927); Wolfes: Ar. Ph. 268, 327 (1930)〕。

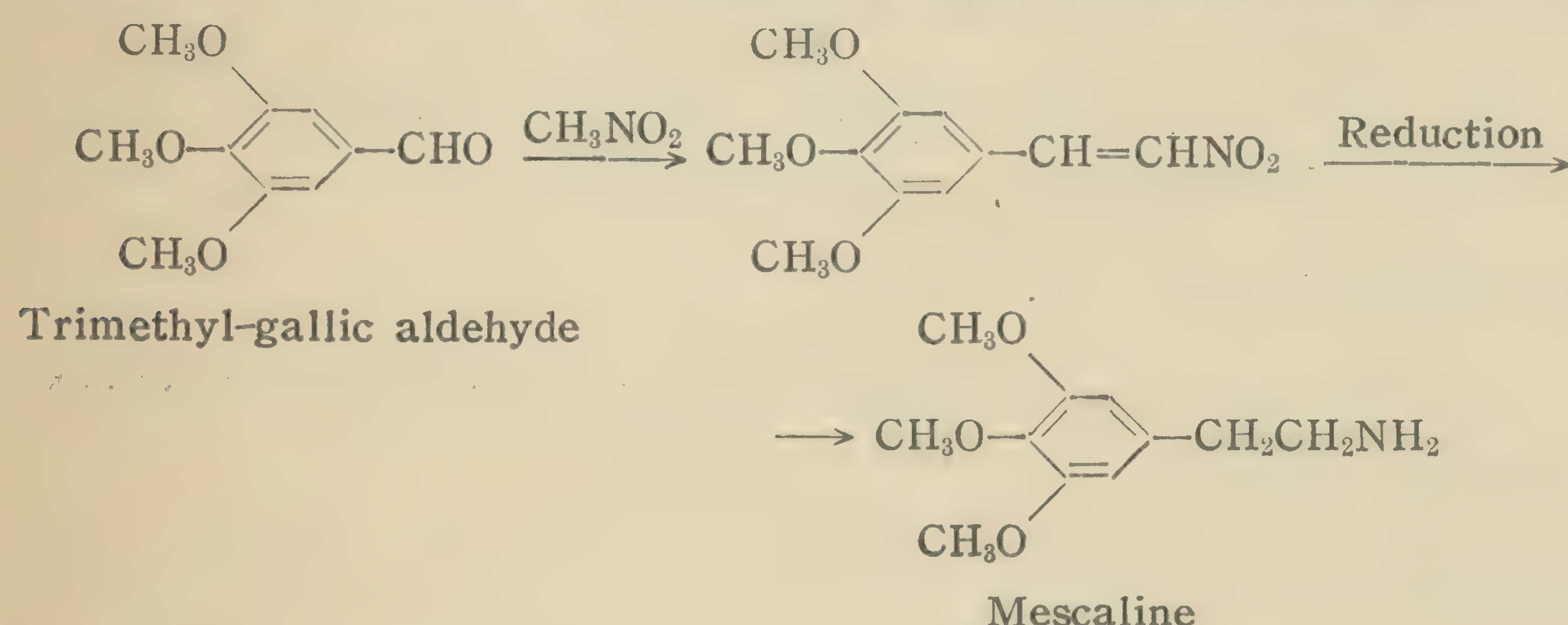
6. 新腎上腺素 Nor-adrenaline (Nor-epinephrine):

mp. 191°C (decomp.)；與腎上腺素 Adrenaline 共存。



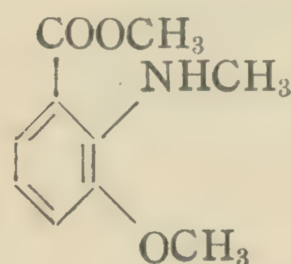
7. 美士卡林 Mescaline:

$C_{11}H_{17}O_3N$；mp. 36°C ；存在於墨西哥產的 *Anhalonium williamsii* (土名：mescal, peyote, pellote) 中；服用有感覺喪失，色彩幻覺的副作用。可依化學方程式中的方法合成。[1)]



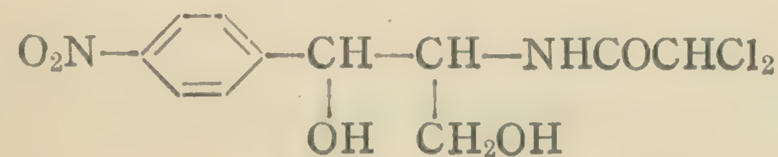
8. 黑種草素 Damascein:

$C_{10}H_{13}O_3N$；mp. 24°～26°C；有麻醉性；存在於*Nigella damascena, Nigella sativa* 等之種子中。



9. 氯黴素 Chloromycetin (Chloramphenicol):

mp. 149.7°～150.7°C；$[\alpha]_D^{25}-25.5$°C；是一種放線菌 *Streptomyces venezuelae* 所產生的抗菌性物質，含 Nitro group，是天然物中最早發現的抗菌物質。



1) 〔Späth: Mon. **40**, 129 (1919); 66, 327 (1935); Slotta: Ber. **63**, 3029 (1930); Kindler: Ar. Ph. **270**, 410 (1932); Hahn: Ber. 67, 696 (1934); **71**, 2141 (1938)〕。

第二十五章 辛 味 物 質
Acrid Substances

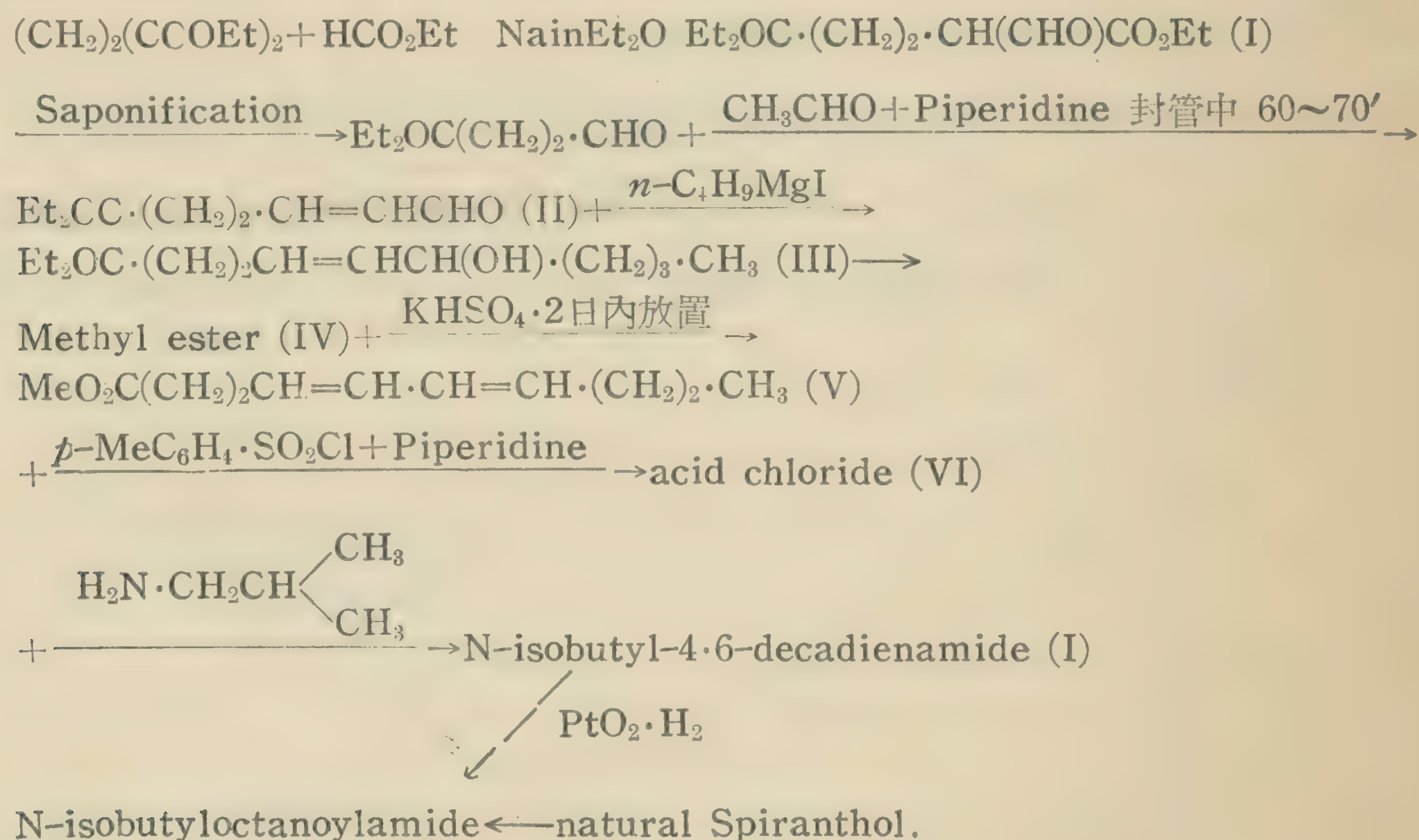
植物的辛味成分大部份是 Acid amides ($R \cdot CO \cdot NH_2$)，對酸成份而言，大都是不飽和脂肪酸，少部份是芳香族不飽和酸。

又對 Amine 而言，大都是 Isobutylamine, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHCH_2NH_2$；Isobutylamine 含有清涼性辛味，以接觸還原飽和酸側鏈的二重結合，能使辛味消失；相反地，環狀 amide 有極强的辛味，且飽和二重結合後，辛味仍然不會消失。

1. Spilanthol (4,6-Decadienoic acid isobutylamide):

$C_{14}H_{25}NO$,〔$CH_3-(CH=CH)_2-(CH_2)_2-CH=CH-CO-NH-CH_2-CH(CH_3)_2$〕, bp.165°C；存在於 *Spilanthes oleracea* (*Compositae*) 之全草[1]；及*Spilanthes* f. *fusca* 之花頭。[2]

1955年，吉岡氏將 Spiranthol 的合成研究成功；[3]



2. 山椒醯胺 Sanshool (Dodeca-2,6.8.10-tetraenoic acid isobutylamide):

$C_{16}H_{25}NO$，bp. 141°～143°C；存在於山椒 *Xanthoxylum piperitum* (*Rutaceae*) 之果皮、樹皮中。

可分成 α 型及 β 型，α 型是 (2,8,10-*trans*, 6-*cis*-)，而 β 型爲 (2,8,6,10-*trans*-)。[4]



$CH_3-(CH=CH)_3-(CH_2)_2-CH=CH \cdot CO \cdot NH-CH_2CH(CH_3)_2$.

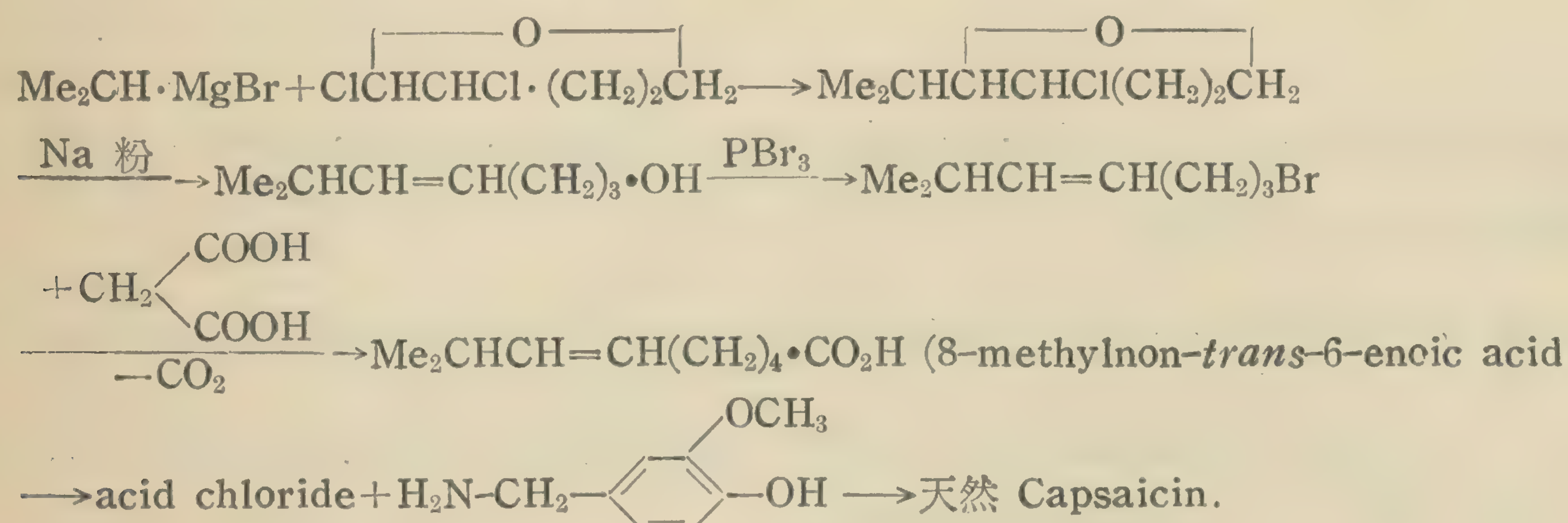
---

1) 〔朝比奈、淺野：藥誌 **42**, 85 (1922); M. Jacobson: Chem. and Ind. 49 (1957)〕;
2) 〔淺野、兼松：藥誌 **47**, 521 (1927)〕。
3) 〔吉岡：藥誌 **75**, 606, 608, 622 (1955)〕。
4) 〔淺野、相原：藥誌 **70**, 405, 409 (1950); **71**, 112, 1923 (1951)〕。

3. **辣椒醯胺 Capsaicin** (*iso*-Decenoic acid vanillylamide)

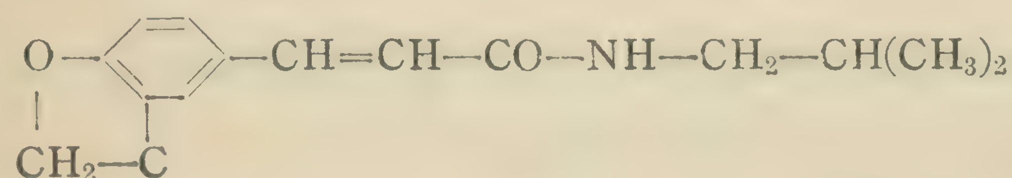
$C_{18}H_{27}O_3N$; $(CH_3)_2-CH-CH=CH-(CH_2)_4-CO-NH-CH_2-$(3-OCH₃-4-OH-phenyl)存在於辣椒 *Capsicum annuum*) 之果皮。[1]

1955年，Crombie 將 Capsaicin 合成成功。[2]



1. **伐加拉醯胺 Fagaramide** (Piperonyl-acrylic isobutylamide):

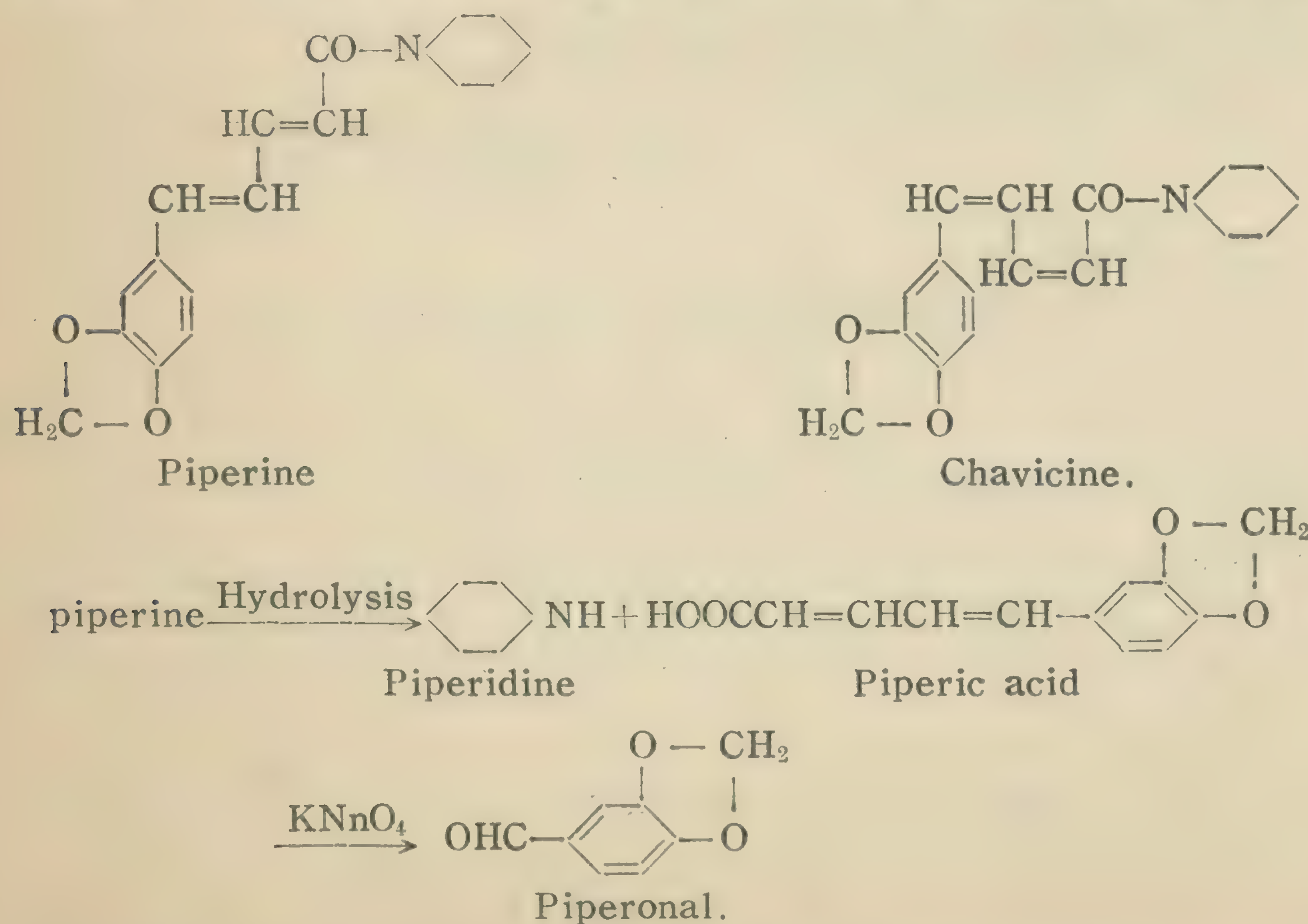
$C_{14}H_{17}O_3N$；其 HCl salt mp. 137°C；存在於 *Fagara xanthoxyloides* 之根皮。[3]



6. **胡椒素 Piperine** (Piperoyl piperidine):

$C_{17}H_{19}O_3N$；mp. 130°C；柱狀結晶；存在於胡椒 *Piper nigrum* 之果實。[4]

由 Alcoholic KOH 的加水分解，可生成 *trans, trans*-Piperic acid (mp. 217°C) 及 Piperidine；於胡椒中，往往與辛味極强的異構物 Chavicine (*cis, cis*-Piperic acid) 共存。



1) 〔Nelson: JACS **41**, 1115, 1472 (1919); **42**, 597 (1920); **45**, 2179 (1923)〕。
2) 〔Crombie: JCS, 1025 (1955)〕。
3) 〔Haller: IEC, **39**, 467 (1947)〕。
4) 〔Ott: Ber.: **55**, 2653 (1922): **57**, 214 (1024)〕。

第二十六章 植 物 精 油[1]
Essential Oils

有特殊香氣的植物以水蒸氣蒸餾，蒸餾液中上浮的油滴冷却後下沉，這些下沉的物質，因本身富有香味，故以精油稱之。

植物成分或一般化學成分往往有許多精油，其中最常出現的是 Terpene, Sesquiterpene 及其衍化物等等。

1. 精油存在部位及植物：

精油通常存在於一般植物的油腺 (Oil glands)，腺毛 (Glandular hair)，或溶於樹脂而充塡於植物體的空洞中。

一般植物的葉部含精油的有 *Labiatae, Rutaceae, Myrtaceae, Umbelliferae*；含於樹皮中的如桂皮；於心材中的如樟木，白檀；於根及根莖的如纈草；含於果實的如 *Rutaceae, Umbelliferae*；含於種子的如肉豆蔻；*Zingiberaceae*；含於花的如橙橙、木犀。所有的科屬中，*Lauraceae, Myrtaceae, Labiatae, Umbelliferae* 等含精油甚多。

2. 精油的性狀：

精油通常不溶於水，可溶於有機溶劑而成有芳香或臭氣的溶液。

一般比水輕，比重在0.7～1.07之間，但如丁字油，桂皮油等則比水重。

精油在常溫下是液體，但冷却後可析出結晶，稱爲腦 (Stearopten)，例如：樟腦、薄荷腦；但不結晶的部份則稱爲油 (Oleopten)。

一般精油的沸點在70°～350°C之間。

3. 精油的應用：

精油的主要用途是做香料，食品香料，Flavor, Fruit essence, Cosmetic perfumes等；其他的藥用如樟腦做强心劑，American worm seed oil 做驅蟲藥等。

4. 精油製造法：

a. 水蒸氣蒸餾法 (Steam distillation)：

這是最常用的方法，將植物細切後，與蒸餾水在水蒸氣餾後，精油由水浴中析出。

b. 浸出法 (Extraction)：

於水蒸氣蒸餾易分解者，可選擇Pet. ether, Ether, Alcohol, Pentane, Butane等溶媒來抽出。

---

1) 〔E. Gildemeister: Die Ätherischen oele, 3 Bde (1928); E. Guenther: The Essential oils, 1～6 (1948～1952)；平尾：日本精油化學、佐佐木圖書 (1948)；木村：香料化學，共立全書 (1956)〕。

c. 壓搾法 (Compression)：

油分含量多的植物，可以以壓搾的方法達到目的，例如柑橘類的果皮。

d. Pomade method：

倘精油成分與脂肪存在時，可以利用精油能被吸燒板吸收的性質，將試料塗佈在 Glass 板上，香味的精油成分被吸，而利用 Alcohol 將脂 (Pomade) 浸出，例如精製中脂與豚脂的混合物 (Corps)。

※ **主要植物精油**

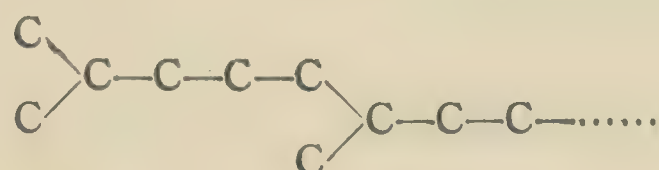
精油	原料植物	原料部份和收量 (%)	主成分及含量 (%)
Turpentine oil (松節油)	*Pinus Thunbergii* (日本黑松) *Pinus densiflora* (日本赤松)	生松脂 70	*l*-α-Pinene, *l*-β-Pinene, 90
Abies oil (樅油)	*Abies sachalinensis* (*Pinaceae* 松杉科)	枝葉0.5～0.6	*l*-Borneol, 10～30 Terpene, 20～40
Lemongrass oil	*Cymbopogen citratus* (*Gramineae* 禾本科)	葉 0.5～1.0	Citral 70～85
Palmarosa oil	*Cymbopogen martini* (*Gramineae* 禾本科)	葉 0.0～1.0	Geraniol 75～95
Vetiver oil	*Vetiveria zizanoides* (*Gramineae*禾本科)	根莖2.0～3.0	Vetivenol.
American worm-seed cil (洋香藜油)	*Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum* (美洲土荆芥) (*Chenopodi aceae*藜科)	全草0.6～0.8	Ascaridol 40～70
Star anis oil (大茴香油)	*Illicium Verum* (大茴香) (*Magnoliaceae* 木蘭科)	果實4.0～5.0	Anethol 85～90
Camphor oil (樟油)	*Cinnamomum Camphora* (樟) (*Lauraceae* 樟科)	材 0.5～3.0 葉 0.5～1.0	Cineol 5～6 Safrol 10
Citronella oil (雄刈萱油)	*Cymbopogon winterianus* (*Gramineae* 禾本科)	葉 0.5～1.0	Citronellal 30～55 Geraniol 30～40
Ho oil (芳樟油)	*Cinnamomum Camphor* var. *glaucescens* (*Lauraceae*)	材 4.0～5.0 葉 0.4～0.9	*l*-Linalool 60～90
Cassia oil (Cinnamon oil) (桂皮油)	*Cinnamomum cassia* (菌桂) (*Lauraceae*)	樹皮1.0～1.5	Cinnamic aldehyde 85～90
Kuromoji oil (黑文字油)	*Lindera umbellata* (釣樟) (*Lauraceae*)	木部 0.45	*l*-α-Phellandrene 50 Linalool 20
Rose oil (玫瑰油)	*Rosa damascena* (歐薔薇) *Rosa centifolia* (西洋薔薇) (*Rosaceae*)	花 0.1	Geraniol 45 *l*-Citronellol 30～40
Geranium oil (牻牛兒茴油)	*Pelargbnium graveolens* (*Geraniaceae* 牻牛兒科)	葉 0.2～0.7	Geraniol 45 Citronellol 30
Sweet orange oil (柑油)	*Citrus unshiu* (溫州蜜柑) *Citrus natsudaidai* (*Rutaceae*)	果皮2.0～2.5	*d*-Limonene 90 Methyl anthranilate
Lemon oil (檸檬油)	*Citrus medica* subsp. *limonum* (*Rutaceae*)	果皮 0.3	*d*-Limonene 90 Citral 1.2～3.2

Bergamot oil (香檸檬油)	*Citrus bergamia* (*Rutaceae*)	果皮 2～2.5	Linalyl acetate 35～40 *l*-Linalool
Neroli oil (橙花油)	*Citrus aurantium* var. *dai-dai* (*Rutaceae*)	花0.08～0.15	α-Terpineol, Geraniol, Nerol, Linalool.
Petigrain oil	*Citrus aurantium* (苦橙) (*Rutaceae*)	枝葉 0.1	Linalylacetate 35～40
Ilang-Ilang oil	*Canangium odoratum* (*Annonaceae* 番荔枝科)	花 0.15	Linalool
Clove oil (丁香油)	*Eugenia caryophyllata* (*Myrtaceae*)	蕾	Eugenol 78～95
Bay oil	*Pimenta acris*	枝葉1.0～1.5	Eugenol, Chavicol 57～66
Winter green oil (冬綠油)	*Gaultheria procumbens*(冬綠樹) (*Ericaceae*)	葉 0.3～0.6	Methyl salicylate
Jasmin oil (素馨油)	*Jasminum grandiflorum* (素馨) (*Oleaceae* 木犀科)	花 0.18～0.3	Benzylacetate 40～60
Lavender oil (薰衣草油)	*Lavendula vera* (薰衣草) (*Labiatae*)	花穗 0.8	Linalool, Borneol, Cineol.
Japanese peppermint oil (薄荷油)	*Mentha pulegium* (日本薄荷) (*Labiatae*)	全草 1.3	Menthol 70～90
Peppermint oil (西洋薄荷油)	*Mentha piperita* (西洋薄荷) (*Labiatae*)	全草1.0～1.5	Menthol 50～60
Spearmint oil (綠薄荷油)	*Mentha viridis* (綠薄荷) (*Labiatae*)	全草0.18～0.3	*l*-Carvone 50
Thyme oil (麝香草油)	*Thymus vulgaris* (麝香草) *Thymus capitatus* (*Labiatae*)	全草1.0～1.5	Thymol, Carvacrol.
Perilla oil (紫蘇油)	*Perilla frutescens* var. *crispa* form. *viridis* (*Labiatae*)	全草1.0～2.0	Thymol. 50
Patchouli oil (東印度薄荷油)	*Pogostemon cablin* (*Labiatae*)	葉 3.0～5.0	Patchouli alcohol $C_{15}H_{26}O$

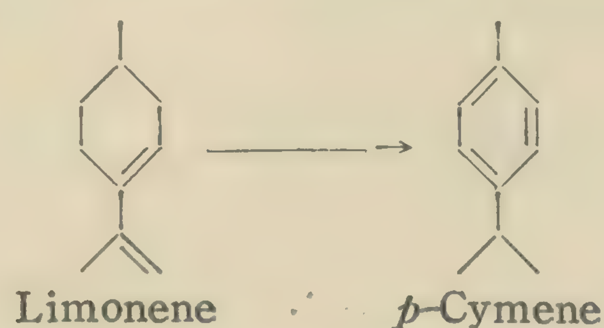
第二十七章 萜 類[1]
Terpenes

精油成分中，由分子式 $C_{10}H_{16}$ 組成的物質稱爲 Terpene；一般分子式中，有多分子 $(C_5H_8)_n$ 者稱爲 Terpenoids。

Terpenoids 是 Isoprene $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C-CH=CH_2$ 的縮合物，亦卽 Sesquiterpene 三分子，四分子 Diterpene 的縮合物，其縮合的情形且是由首尾 (Head to tail) 縮合而成的，是爲 Isoprene rule[2]。



天然物中，往往含有 Terpene 的加水物 Terpene alcohol 及其氧化產物 Terpene aldehyde, Terpene ketone 等，這些衍化物有鏈狀結合，有環狀結合，多數與硫 (S) 或硒 (Se) 加熱，經去氫反應 (Dehydrogenation) 則芳香化而生成 *p*-Cymene。



Terpene 化學構造中，其二重結合數，鏈狀者有三個，單環者有二個，雙環者有一個，且多數成結晶性附加物，以此性質，可應用於 Terpene 的分離與確認。

※ 結晶性衍生物：

1. Hydrochloride[3]

   粗製的 Terpene 以 Ether 溶解後，以 Dry HCl gas 飽和，放置1～2日後，減壓抽除 HCI 及 Ether 。欲得到純 Terpene 可與 Aniline 加熱，再除去 HCl。

   Hydrobromide 及 Hydroiodide 衍化物，亦以同樣方法製造。

   通常有一個二重結合則必須附加一分子的 HCl。

2. Bromide

   粗製的 Terpene 以3～4倍量的冰醋酸溶解，冰冷後滴加 Br_2，待顏色全褪並放置待析出物生成後再結晶。

---

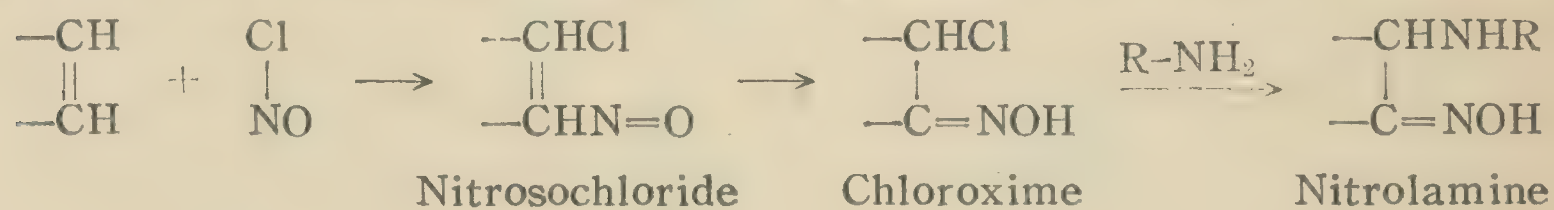
1) 〔加福：Terpene，共立社，(1939); Simonsen: The Terpenes, 3 Vols. (Cambridge 1952)〕。
2) 〔Wagner-Jaurgg: Ann. **496**, 52 (1932)〕。
3) 〔加福：化實 II，**9**, 383,384 (1941)〕

通常有一個二重結合的 Terpene 必須附加二分子的溴 (Br_2)。

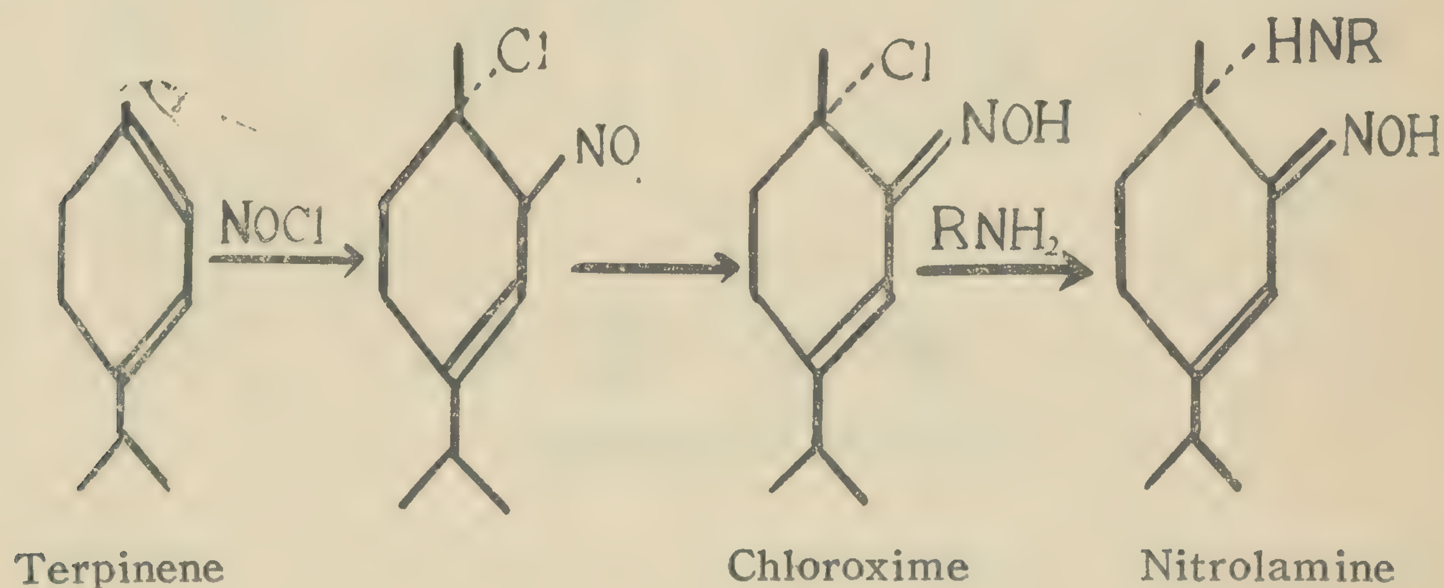
3. Nitrosochloride：

粗製的 Terpene 以同量的冰醋酸溶解，於寒劑中加入等量的 Ethyl nitrite，再加濃鹽酸後放置，由於 Ethyl nitrite $O=N-OC_2H_5$ 被鹽酸分解成為 Nitrosyl chloride $O=N-Cl$。

通常一個二重結合必須附加一個 Nitrosochloride。又通常可直接被 Chloroxime 轉位與第一級或第二級的 Amine 作用，生成安定而結晶較易的 Nitrolamine。

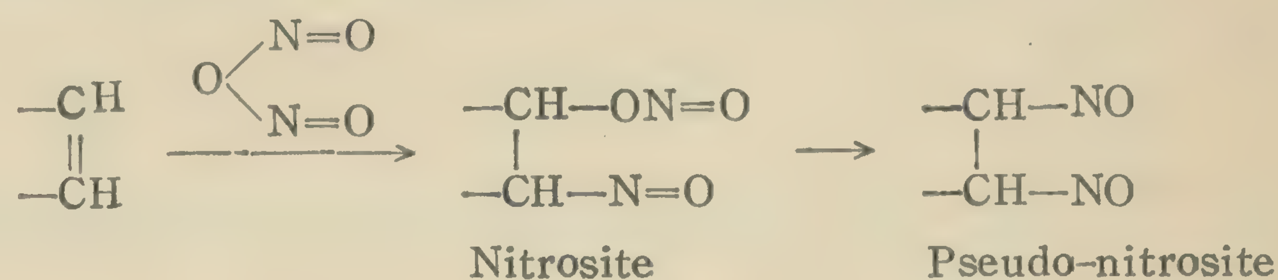


例如：

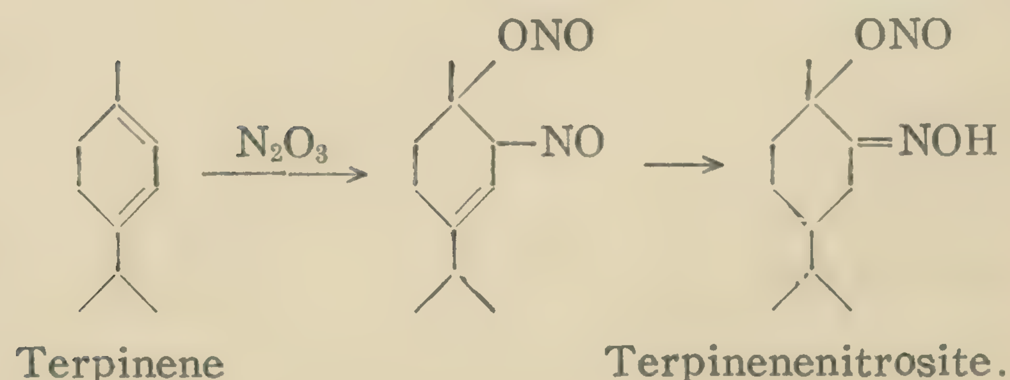


4. Nitrosite：

Terpene 溶於微量之 Pet. ether，加入 $NaNO_2$ 之濃液，冷却後，振盪之，再於寒劑中加入適量的冰醋酸放置數日，有結晶性之 Nitrosite 生成。



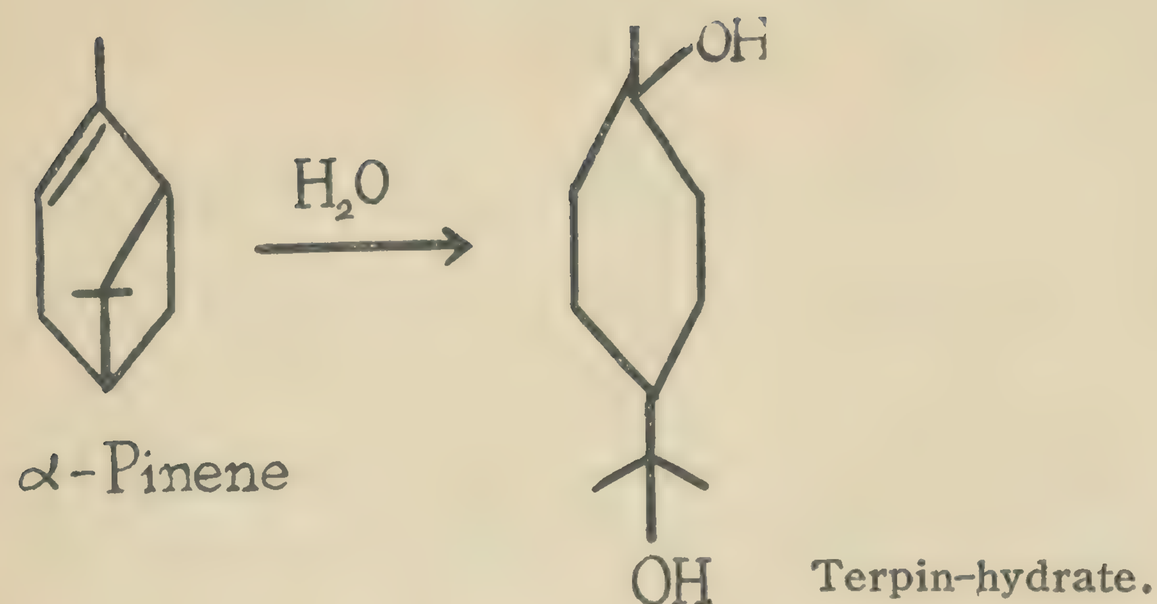
例如：

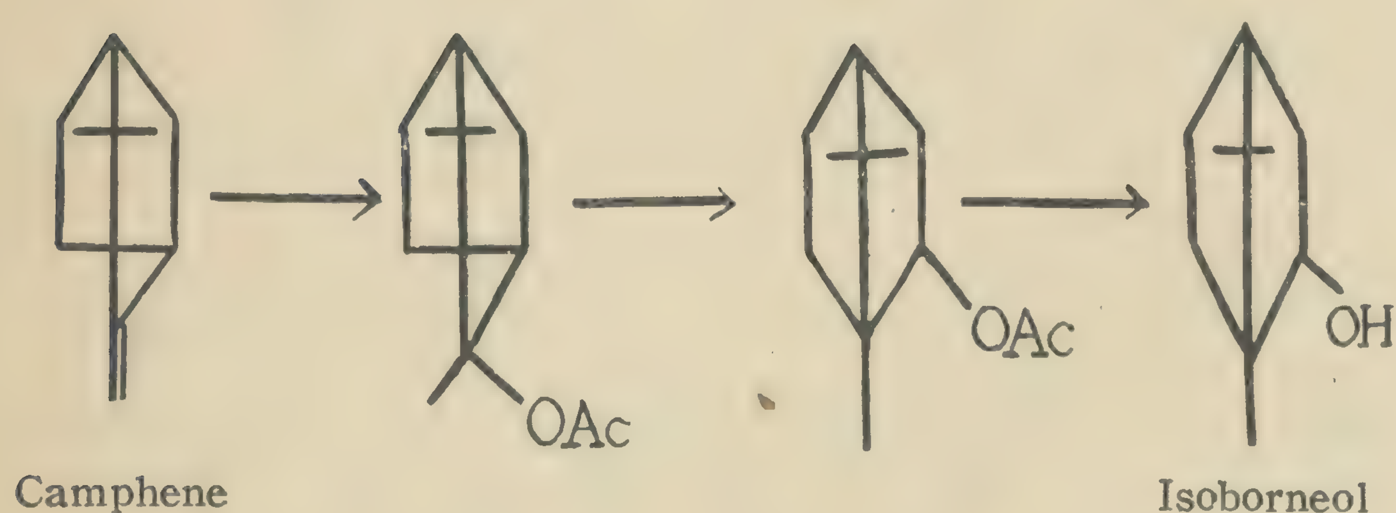


5. Bertram's hydration.

是添加一分子的 H_2O 於二重結合處的反應，此反應以酸為觸媒。

Terpene 以冰醋酸溶解，加入50% H_2SO_4 於50°到 60°C 溫度下三小時加熱，則有水加成物的 acetate 鹽生成，以稀酸或 alcoholic KOH 鹼化後，多數可生成結晶。





1. 鏈狀萜類
Olefinid Terpenes

(1) **萜烴類** (Terpene hydrocarbone):

a. **Myrcene.**



$C_{10}H_{16}$; bp. 168°C (20mm.) ; 存在於 Bay oil (*Myrica acris* 之葉油) ; Lemon-grass oil (*Cymbopogend cituratus* 全草) ; 蕺菜 (*Houttuynia cordata*) 中。[1]

b. **Ocimene**

$C_{10}H_{16}$, bp. 81°C (30 mm.) ; 存在於 *Ocimum basilicum* 之葉 ; 吳茱萸 (*Evodia rutaecarpa*)[2]是 Myrcene 的異構體。



(2) **萜醇** (Terpene alcohol):

$C_{10}H_{18}O$, 大都爲重要香料。

a. **沉香油醇** *l*-**Linalool :**

bp. 199°C ; 鈴蘭樣香油。



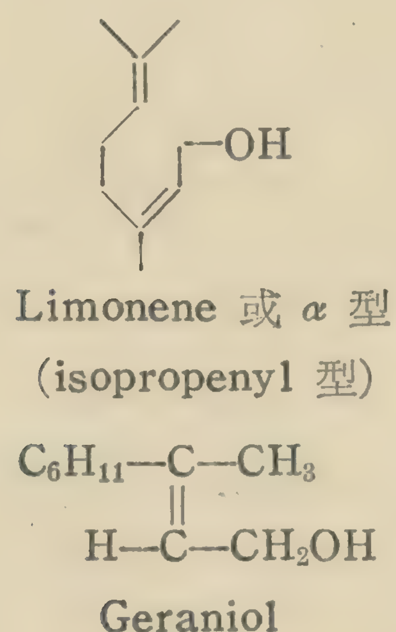


1) 〔篠崎 : 工化, **24**, 557 (1921); 村上 : 日本藥報, **9**, 15 1925)〕。
2) 〔朝比奈、石尾 : 藥誌, **35**, 1148 (1915); 朝比奈、柏木 : 藥誌, **35**, 1273 (1915)〕。

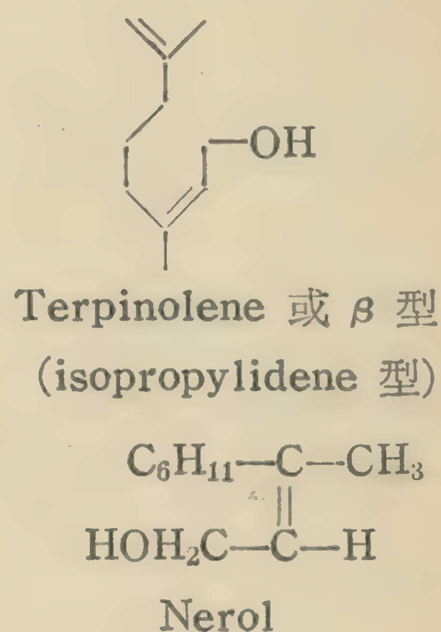
l 型的存在於 Ho oil (芳樟油)，Bergamot oil, Linaloe oil；*d* 型的存在於 Coriander oil.

b. 香草醇 Geraniol

bp. 230°C；是玫瑰樣香味的非旋光性萜醇；可做玫瑰香水之調合用品；存在於 Citronella oil；[1]Palmarosa oil (*Cymbopogon Martin* var. *Motia*) 中佔 95%；Geranium oil (*Pelargonium odoratissima*) 中佔 50%；Rosa oil (*Rosa gallica* 之花) 中。



Limonene 或 α 型
(isopropenyl 型)



Terpinolene 或 β 型
(isopropylidene 型)

$$\begin{array}{c} C_6H_{11}-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CH_2OH \end{array}$$

Geraniol

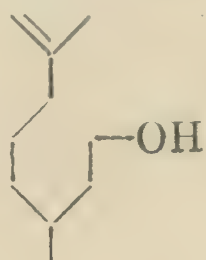
$$\begin{array}{c} C_6H_{11}-C-CH_3 \\ \| \\ HOH_2C-C-H \end{array}$$

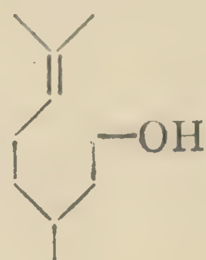
Nerol

Nerol 是 Geraniol 的立體異構物，存在於 Neroli oil, Petigrain oil；及 Rose oil 中。

c. 香茅醇 Citronellol.

bp. 225°～226°C；*d* 型的存在於 Citronella oil (*Cymbopogon winterianus*)；*l* 型的存在於 Geranium oil, Rose oil.

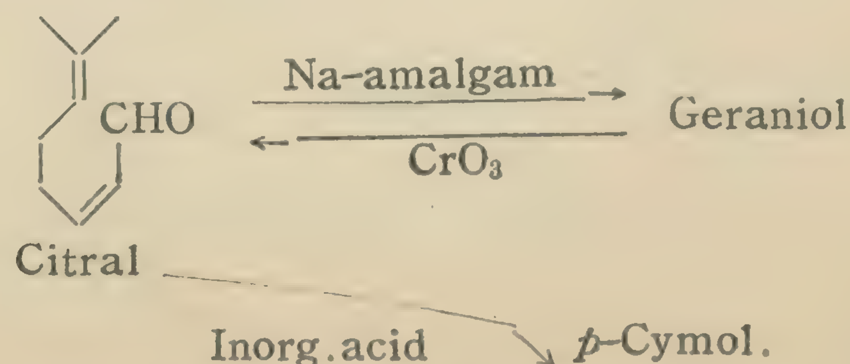




(3) 萜醛 (Terpene aldehyde):

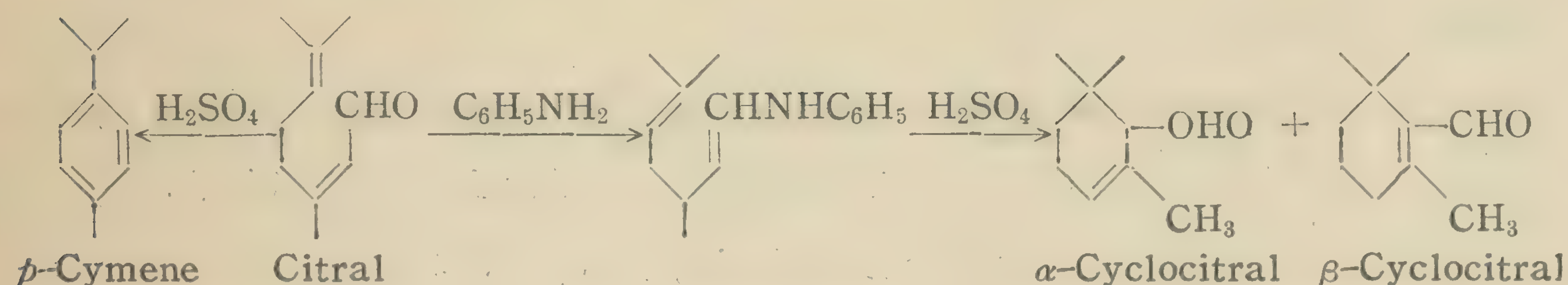
a. 枸櫞醛 Citral.

bp. 228°～229°C；是 Ionone, Methylionone 的合成原料；存在於 Lemon grass oil (*Cymbopogon citratus*) 中佔60～80%；[2]*Perilla citriodora* 中佔60%；Lemon oil (*Citrus limon*) 中佔2～3%。

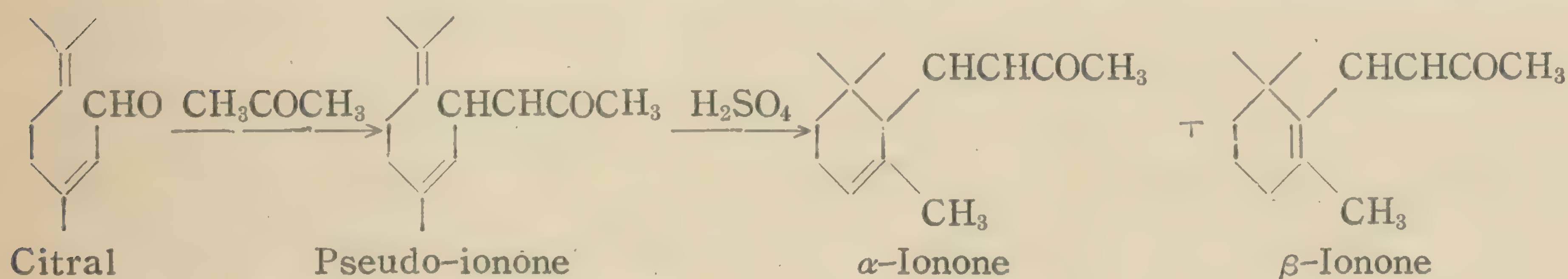


1) [Jones: IEC **34**, 488 (1942)]
2) [Hibbert: JACS. **46**, 119 (1924)]。

Citral 被無機酸作用，Aldehyde 基被保護，並促使 Aldehyde 基閉環而生成 Terpene aldehyde。



同樣地，倘 Citral 上的 Aldehyde 基與 Acetone 縮合，則閉環而生成 Ionone。



b. α- 芝香酮 α-Ionone

bp. 128°C (12mm.)；存在於三色堇 (*Viola odorata*) 之花蕾中。

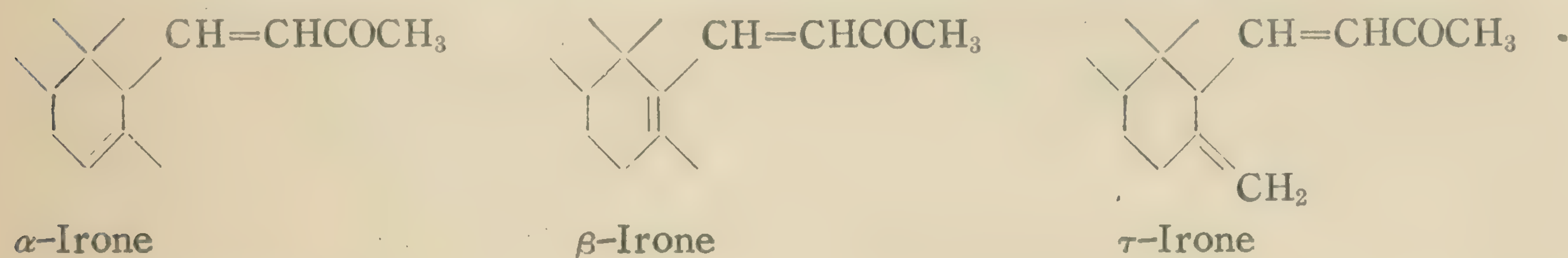
c. β- 芝香酮 β-Ionone

bp. 135°C (12mm.)；是合成 Vitamin A 的重要原料。三色堇之花含 Ionone 外，亦含有 Parmone $C_{13}H_{20}O$[1]。

d. 香菖酮 Irone

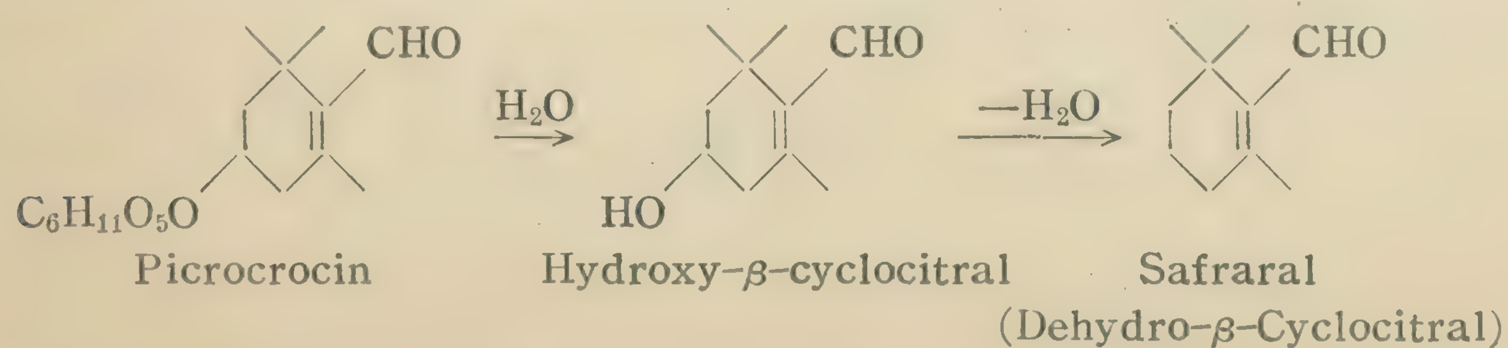
bp. 98°C (0.4mm.)，是白鳶尾根之香味成分；是三種 methyl ionone 的混合物。

存在於 Iris root (*Iris germannica, Iris florentina* 等)。



e. 苦番紅花苷 Picrocrocin

是蕃紅花 (Safran) *Crocus sativus* 的苦味物質；是 Hydroxy-β-cyclo-citral 的配糖體，於酵素存在時可加水分解生成 Hydroxy-β-cyclocitral，同時脫水生成揮發性芳香味之 Safranal (Dehydro-β-cyclocitral)。[2]

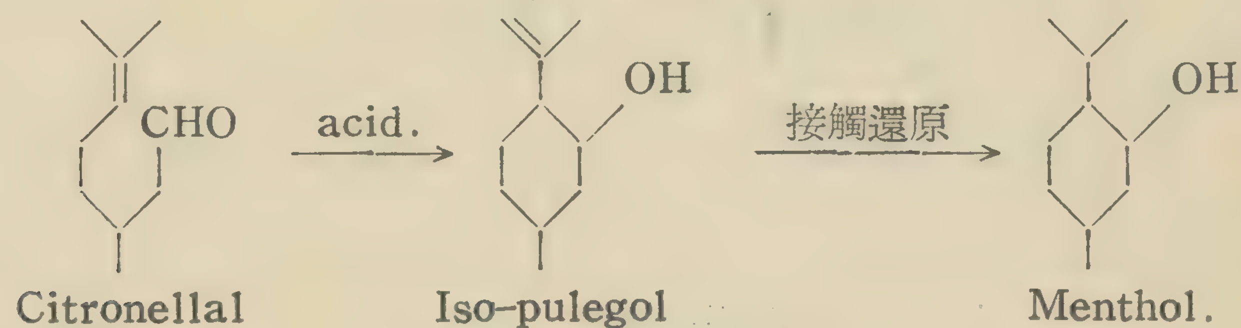


f. 香茅醛 Citronellal

1) 〔Ruzicka, Schinz: Helv. **25**, 760 (1942)〕。
2) 〔Kuhn: Ber. **67**, 354(1934); **69**, 1549 (1936)〕。

bp. 208°C；*d*型的存在於 Citronella oil (*Cymbopogon winterianus*) 中佔30～55%，山椒油中佔 8 %，*Eucalyptus citriodora* 中佔80～90%；*l* 型的存在於爪蛙產的 Citronella oil 中。

Citronellal 與無機酸作用則閉環生成 Isopulegol，接觸還原則生成天然中存在之 *l*-Menthol。



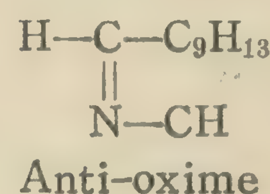
g. **紫蘇醛　Perilla-aldehyde** (Dihydrocumin-aldehyde)：



bp. 237°C；*l* 型的存在於紫蘇 *Perilla trutescens* 之精油中佔 55 %。其旋光度 $[\alpha]_D -196°$。[1]

d 型的存在於 *Limnophylla aromatica* 之精油中佔55%。[2]

l-Perilla-aldehyde 依常法 Oxime 化後，則生成甘味約爲糖精 (Saccharine) 十倍，砂糖二千倍之 Anti-oxime。[3]



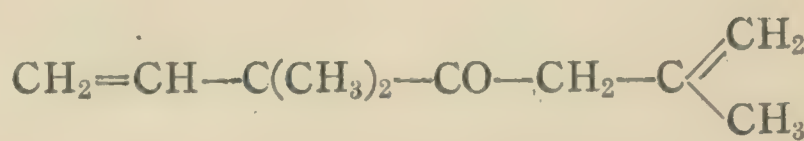
4 萜酮 (Terpene ketone):

分子式爲 $C_{10}H_{16}O$。

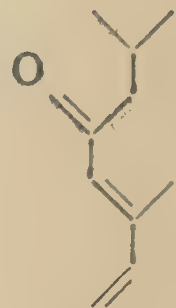
a. **苦艾酮　Artemisiaketone**

bp. 182°C；存在於 *Artemisia annua* 精油中。[4]





b. **Tagetone.**



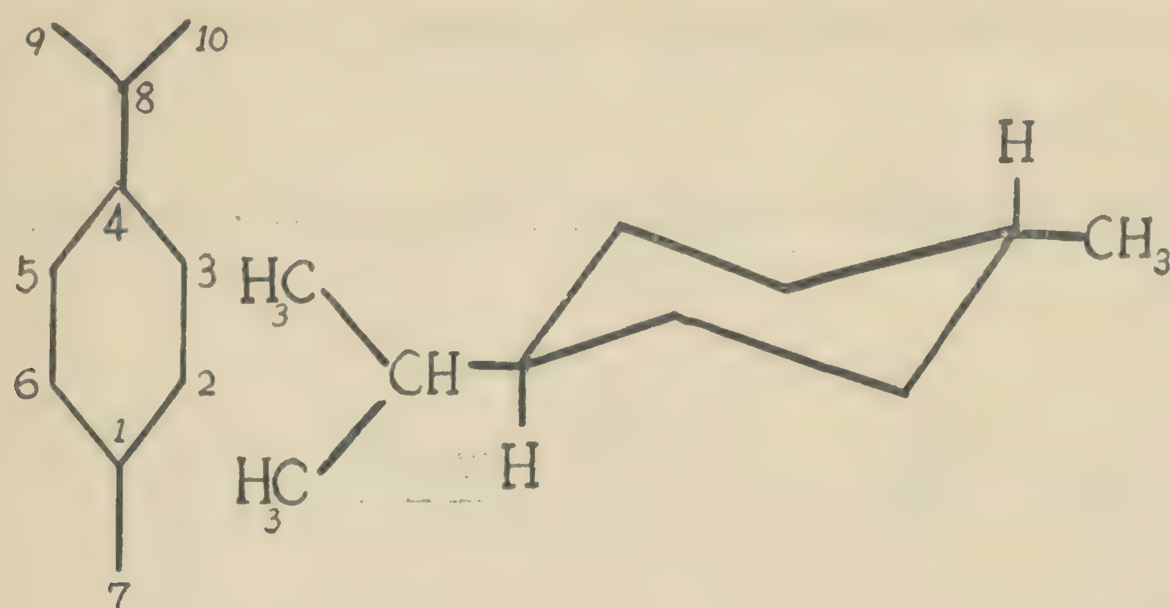
bp. 205°～221°C；存在於 *Tagetes glandulifera* 之花中。

2. 單環性萜類
Monocyclic Terpenes

單環性萜類有二個二重結合於其化學構造中，飽和型者是 Hexahydro-*p*-cymene，也就是

1) 〔吉木：藥誌，**31**, 1 (1911); F.W.Semmler, B.Zaar: Ber.**44**, 52 (1911)〕。
2) 〔藤田、山下：化誌，**63**, 995 (1942)〕。
3) 〔古川：工化，**23**, 342 (1920)〕。
4) 〔朝比奈、高木：藥誌，**40**, 837 (1920)〕。

等於 Menthane，因此，Monocyclic terpene 即 Menthadiene。



Menthane.

(1) 萜烴類 (Terpene hydrocarbones):

a. **二烯萜 Limonene** ($\Delta^{1,8}$-Menthadiene):



bp. 176°C；*d* 型者存在於 Lemon oil，橙皮油等柑橘類的果皮精油佔90%以上；*l* 型者存在於 American worm-seed oil (*Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminticum*) 中，佔 20%；*dl* 型者存在於針葉油、樟腦油、山椒油 (54%) 中。

b. **松萜 Terpinolene.**



bp. 186°C；存在於 Coriander oil, Manillaelemi oil 中。

c. **水茴香萜 Phellandrene**:

bp. 173°～176°C；*d*-α型者存在於 Ginger grass oil, *l*-α型者存在於 *Eucalyptus dives* oil, *d*-β 型者存在於水茴香 *Phellandrium aquatica* oil 中，佔80%。



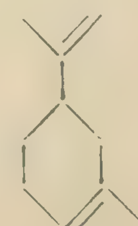


d. **松油萜 Terpinene**

bp. 178°C；α 型者存在於美國產的 Chenopodii oil，樟牛油中，*r* 型者存在於山紫蘇油，Ajowan oil，β 型者與 α 型共存。

又據報告，α-Terpinene 經於日光及葉綠素存在下 Oxygen 的作用，生成 Ascaridol。[1]

e. **Sylvestrene** (Dihydro-*m*-cymene):



bp. 176°C；存在於 *Pinus sylvestris* 中；又 *d* 型加 *l* 型等於 Carvestrene。

(2) 萜醇 (Terpene alcohols):

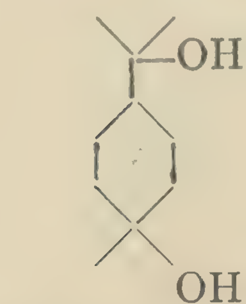
1) 〔Schenck et al: Deut. Med. Wchschr. **73**, 341 (1949)〕。

二重結合數等於零或壹或貳之 alcohol，也就是 menthanol ($C_{10}H_{20}O$)；menthenol ($C_{10}H_{18}O$)；methadienol ($C_{10}H_{16}O$) 的總稱。

a. 松油腦 Terpineol.

$C_{10}H_{18}O$；*d-α*型者存在於 墨西哥產的 Linaloe oil.；*l -α* 型者存在於樟油、桂葉油；*dl-α*型者存在於 Geranium oil。

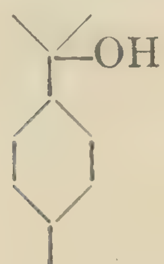
工業上製法以 Terpin hydrate 脫水而得到。[1]



Terpin hydrate



Terpineol.



α-Terpineol
(*p*-Menth-1-en-8-ol)
mp. 35°C, bp. 218°C



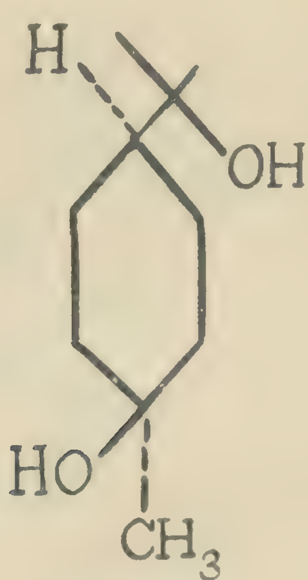
β-Terpineol
(*p*-Menth-8-en-1-ol)
mp. 32°C, bp. 210°C



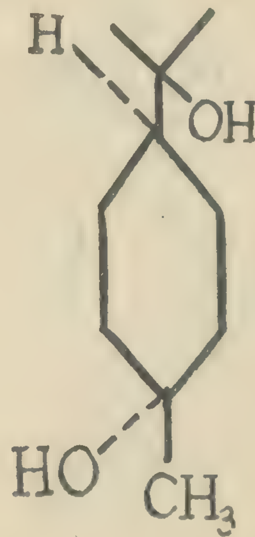
r-Terpinol
(*p*-Menth-4 (8)-en-1-ol)
mp. 70°C

b. 1,8 萜二醇，1,8-Terpin.

cis 型的 bp. 258°C，mp. 105°C；*trans*型的 bp. 265°C，mp. 158°C；天然界中只有 *cis*-Terpin。

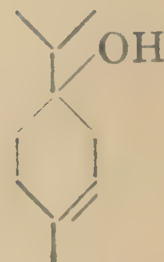


cis 型



trans 型

c. 1,4 萜二醇 1,4-Terpin (Terpinene-terpin)：



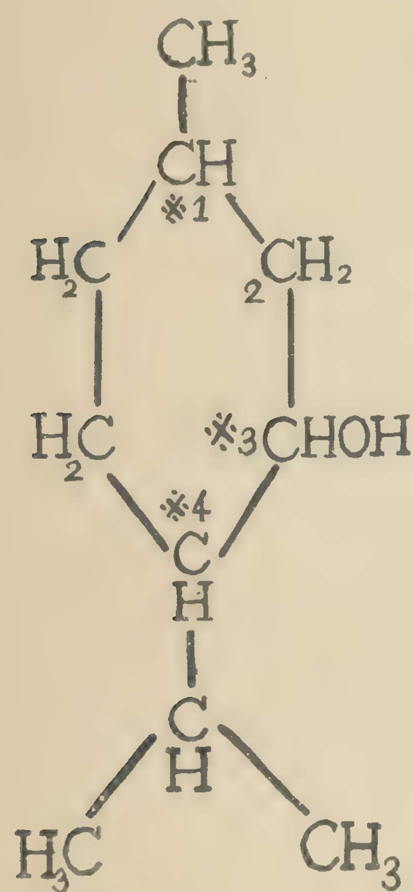
mp. 138°C ；bp. 250°C ；可以以稀硫酸與 Terpineol-4 作用而得到。

b. 薄荷腦 *l*-Menthol

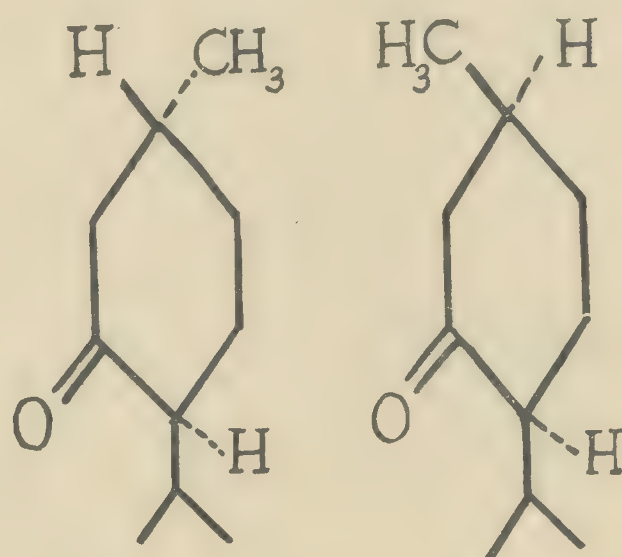
$C_{10}H_{20}O$；mp. 43°C ；bp. 216°C；$[\alpha]_D^{15}-49.6°$；有三個不對稱碳原子，共有八個同素異性體，天然界中主要為 *l* -Menthol。

1) 〔Aschan: JCS 116, 336 (1919)〕。

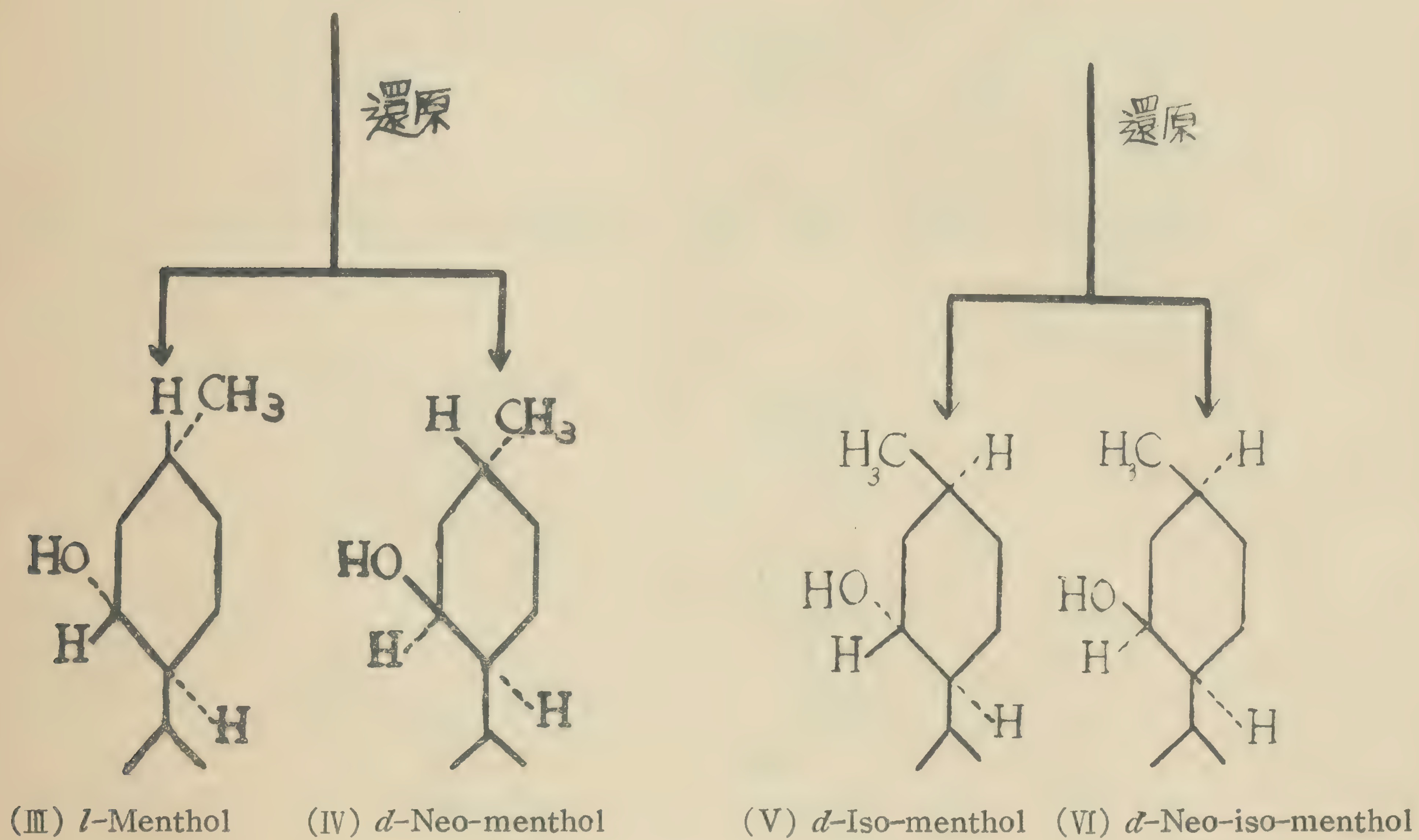
l-Menthol 存在於 Japanese peppermint oil (*Mentha arvensis* var. *piperascens*)，歐美產的薄荷油 (*Mentha piperita*) 中佔50～70%。[1]



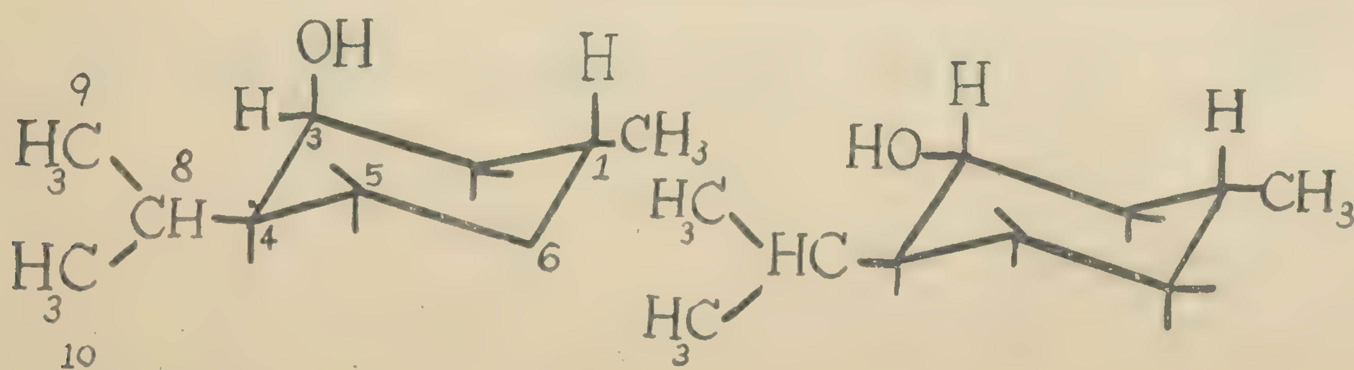
l-Menthol



(Ⅰ) *l*-Menthone (*trans*) (Ⅱ) *d*-Isomenthone (*cis*)



(Ⅲ) *l*-Menthol (Ⅳ) *d*-Neo-menthol (Ⅴ) *d*-Iso-menthol (Ⅵ) *d*-Neo-iso-menthol



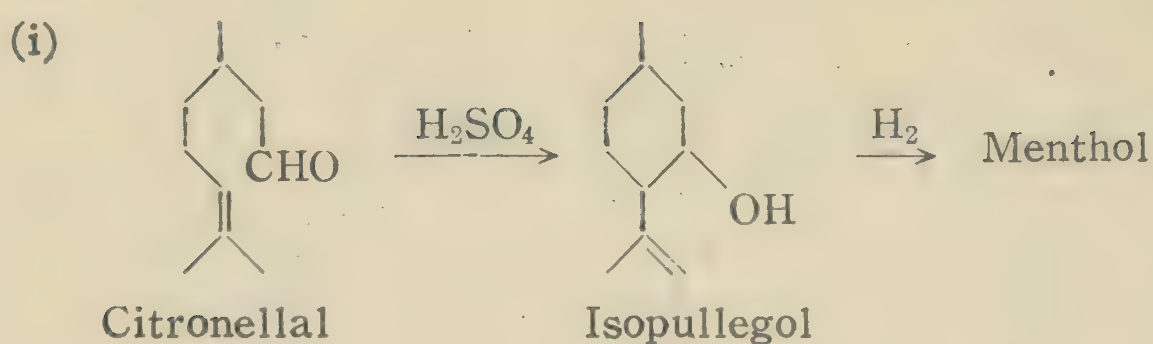
l-Menthol *d*-Neomenthol

---

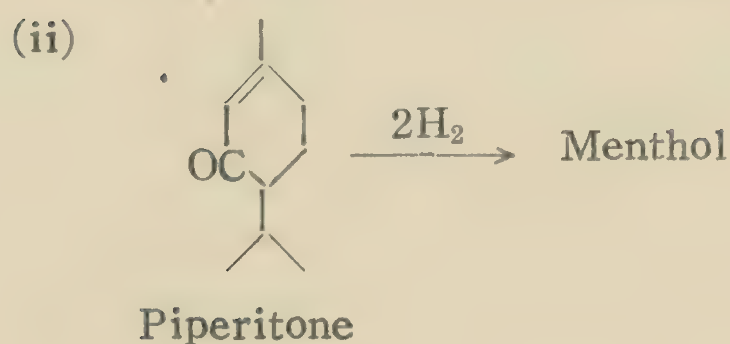
1) 〔Lund: Ber. 70, 1570 (1937)〕。

※〔合成〕:

(i)



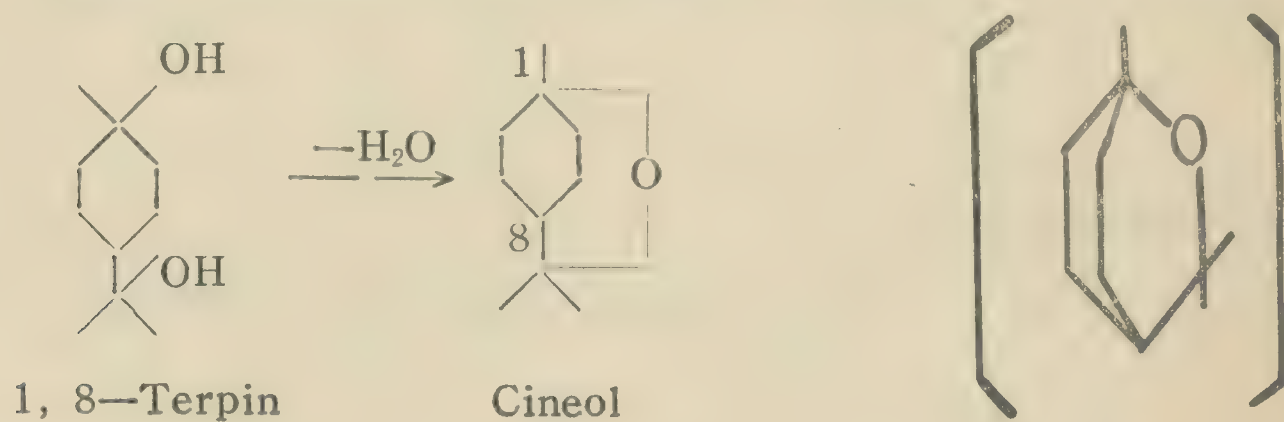
(ii)



(3) Terpene oxide:

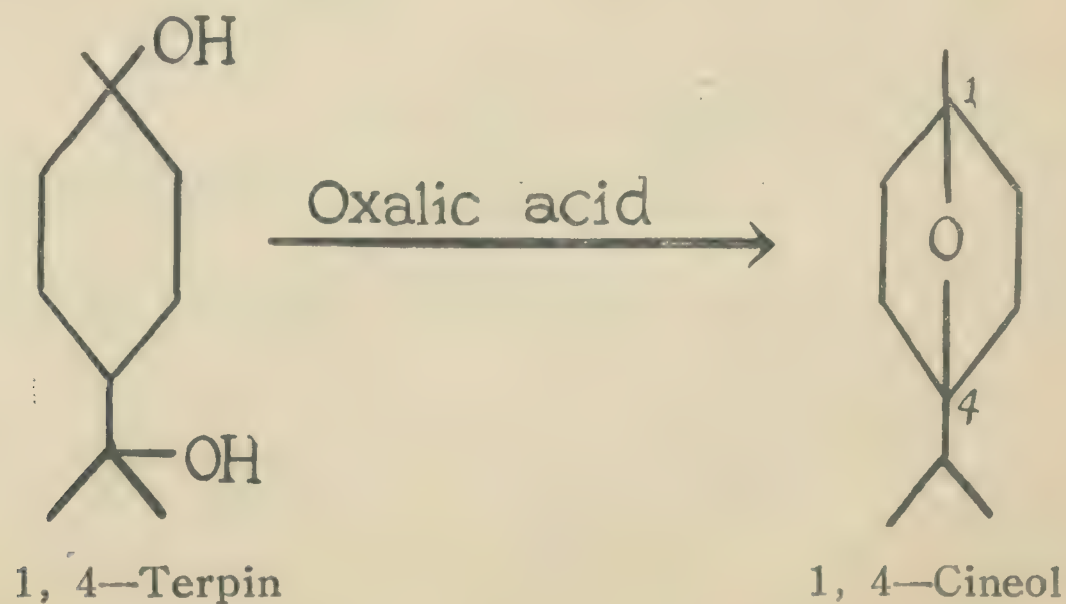
a. 1,8 桉油酚 1,8-Cineol (Eucalyptol)

$C_{10}H_{18}O$；mp. 1；bp. 176°C；可做爲吸入劑，防腐殺菌劑；存在於 Eucalypti oil (*Eucalyptus globulus*) 中佔80%，樟油之低溫分餾(白油)中佔60%，*Artemisia cina* 之蕾中，大茴香 (*Illicium verum*)；莪蒁 (*Curcuma zedoaria*)；月桃葉 (*Alpinia speciosa*)，鬱根 (*Curcuma longa*)，良薑 (*Alpinia officinarum*) 中。



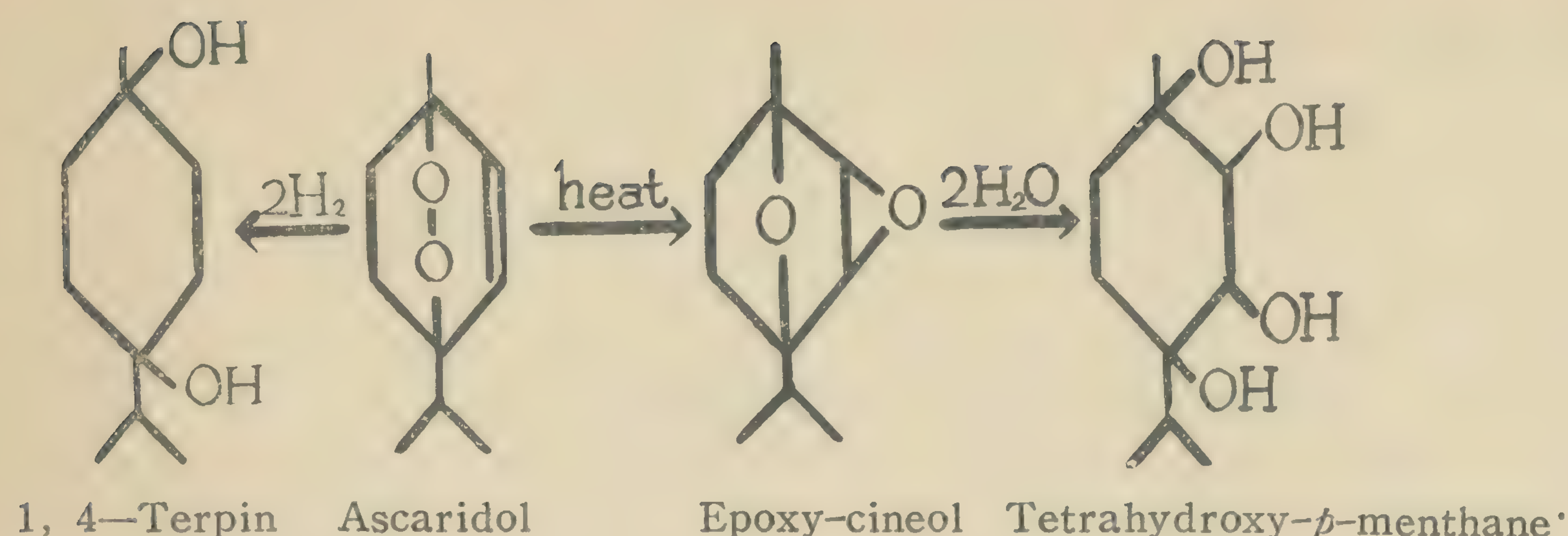
b. 1,4 桉油酚 1,4-Cineol

bp. 173°C；存在於 Cubeb oil, *Podocarpus ferrugineus* 精油中。



c. 除蛔油精 Ascaridol

$C_{10}H_{16}O_2$；bp. 83°C (4mm.)；存在於洋香藜 Chenopodium oil (*Chenopodium ambrosioides* var. *anthelminctium* 之精油) 中佔50～70%。是強力腸道寄生蟲驅除藥。



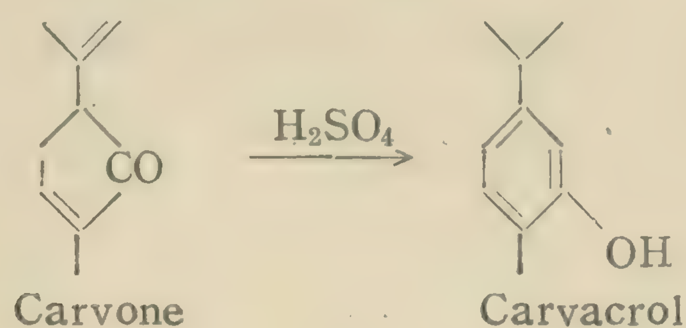
(4) 萜醛 (Terpene aldehyde):

Perilla-aldehyde, Safranal. 〔前述〕

(5) 萜酮 (Terpene ketone):

a. 藏茴香酮 Carvone (*p*-Mentha-6:8-dien-2-one)

$C_{10}H_{14}O$; bp. 230°C ; *d* 型者存在於 Caraway oil (*Carum carvi*) 中佔 50～60%，Dill oil (*Anethum graveolens*) 中佔 6 % ; *l* 型者存在於 Spearmint oil。(*Mentha viridis*) 中佔60% ; *d l* 型者存在於 Ginger oil。



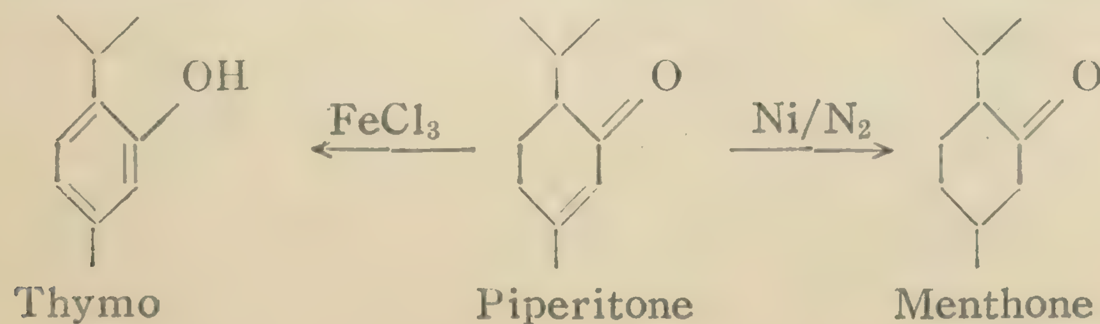
b. 歐薄荷香酮 Pulegone.

$C_{10}H_{16}O$; bp. 222°C ; 存在於 *Mentha pulegium* 油中佔80%。

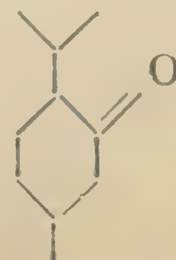


c. 胡椒酮 Piperitone. (*p*-Mentha-1-en-3-one)

$C_{10}H_{15}O$; bp. 237°C ; *l* 型者存在於澳州產之 *Peppermint eucalyptus* 精油中佔50% ; *d*型者爲在於日本薄荷油 ; *Cymbopogon sennarensis* 之精油中佔45%。



d. 薄荷酮 Menthone (*p*-Menthan-3-one) :



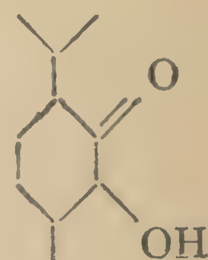
$C_{10}H_{18}O$; bp. 207°C ; *l* 型者存在於薄荷油中佔20%，其旋光度 $[\alpha]^{20}_{D}$ −28.18°C ; *d*型者存在於 *Barosma*，土荆芥 *Nepeta japonica* 中。

e. **茴香薄荷酮　Carvo-menthone** (*p*-Menthan-2-one)



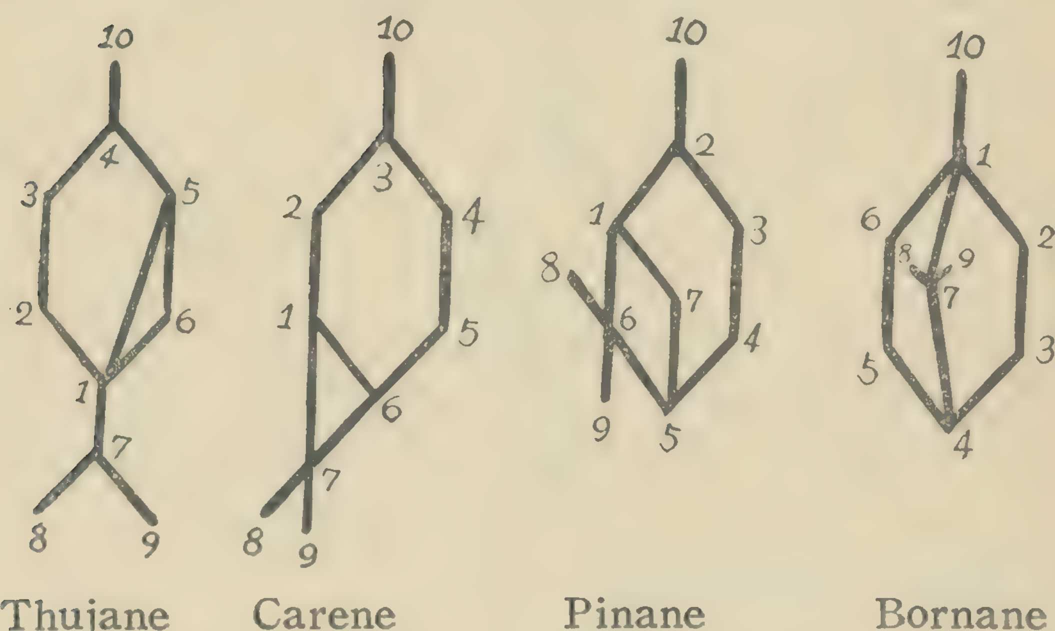
$C_{10}H_{18}O$；bp. 219°C；存在於 *Blamea malcomii, Blamea eriantha* 之精油中。

f. **布枯腦　Diosphenol.**



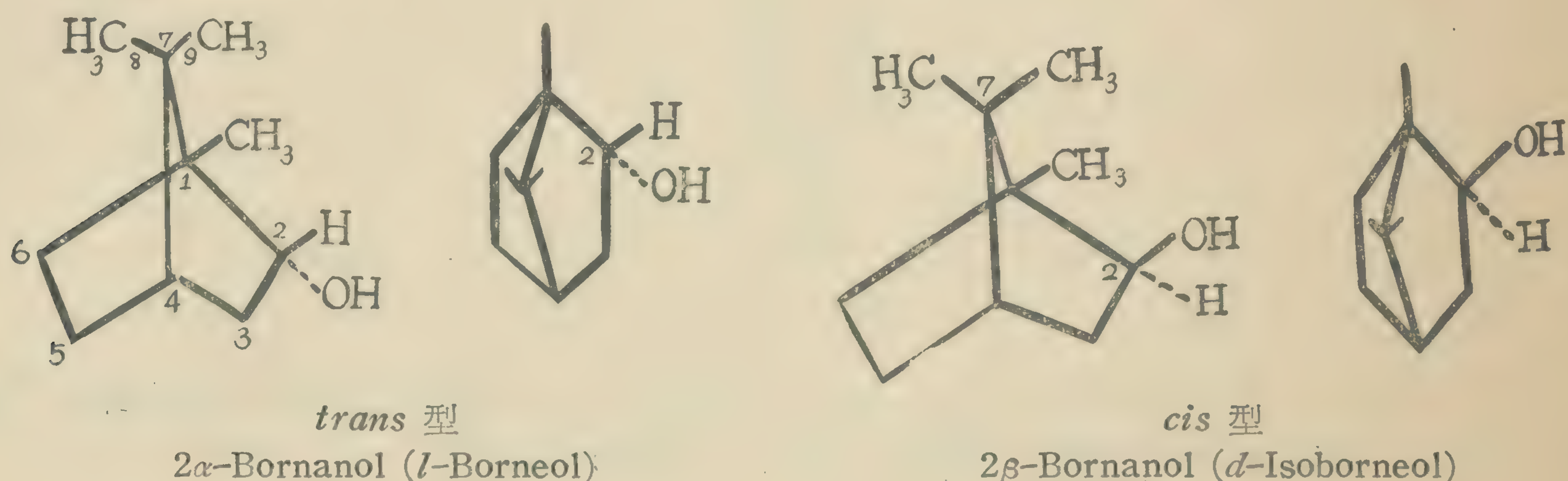
$C_{10}H_{16}O_2$；由 *Barosma* 屬葉中之精油可得到，結晶化後即 Bunchu camphor。

3. 雙環性萜類
Bicyclic Terpenes



主要爲飽和雙環性萜，例舉其構造式如上：由以上的骨格可以知道 Bicyclic terpene 是 menthane 的一角連結以致形成二個環而來。

※　立體異性之命名法[1]



trans 型
2α-Bornanol (*l*-Borneol)

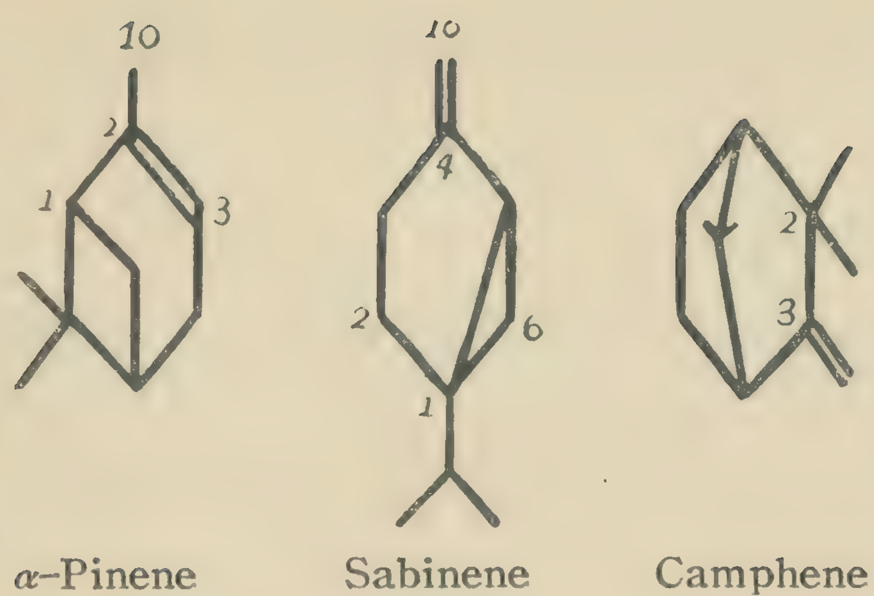
cis 型
2β-Bornanol (*d*-Isoborneol)

例如：Bornane 之 hydroxy derivatives, 2-Bornanol（慣用名爲 Borneol, Isoborneol），以 hydroxy group 爲標準點來分辨 *trans* 型或 *cis* 型，*trans* 型者冠上 α，*cis* 型者冠上 β。

亦有由二重結合爲準，以其位置命名者，與單環萜類的命名一樣。例如 α-Pinene（慣用名）命爲 2-Pinene（新名），Sabinene 命爲 4(10)-Thujene, Camphene 命爲 2,2-Dimethyl-3-

1) 〔化合物命名法，(1957)；化學領域增刊，25 (1957)〕。

methylene-norbornane。



α-Pinene Sabinene Camphene

(1) α-側柏萜 **Thujane 類：**

a. 3-Thujene (α-Thujene)

$C_{10}H_{16}$；bp. 150°C；存在於樟牛油 ***Eucalyptus dives*** 油中。



b. 沙芬萜 **4(10)-Thujene** (Sabinene)

$C_{10}H_{16}$；bp. 162°～166°C；d 型者存在於 *Juniperus sabina* (Sabina oil)；*l*-型者存在於 *Xanthoxylum budrunga*。



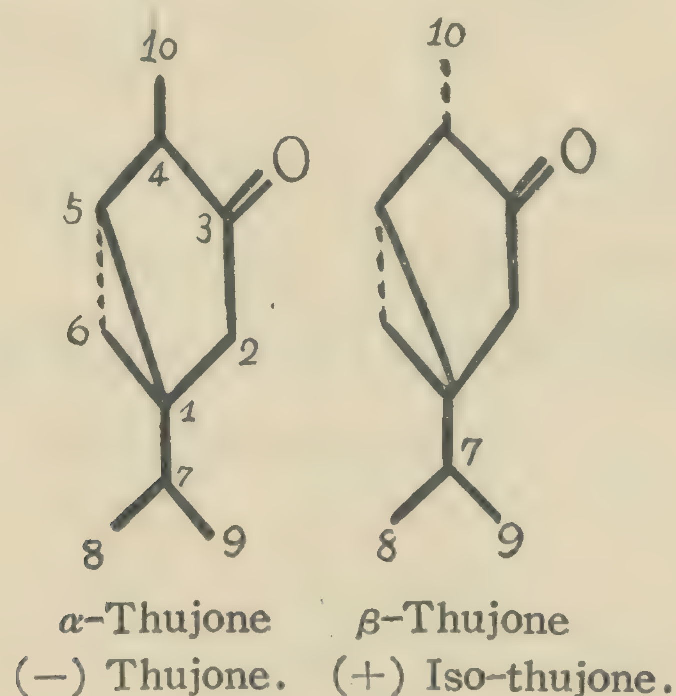
c. 沙芬醇 **Sabinol.**

$C_{10}H_{16}O$；bp. 209°C；〔α〕D+7.56°；是Sabina oil 的主成分，存在於白蕊 *Juniperus chinensis*，枝葉油，畢澄茄 *Piper cubeba*。



d.　側柏酮　Thujone[1]

$C_{10}H_{16}O$；α 型之旋光度 $[\alpha]_D^{26}-15.3$ ($CHCl_3$)，存在於 *Thuja occidentalis*，側柏 *Thuja orientalis* 中；*l* 型之旋光度 $[\alpha]_D^{26.5}+68.0$ ($CHCl_3$)，存在於 *Artemisia absinthium*，*Tanacetum vulgare* 中。

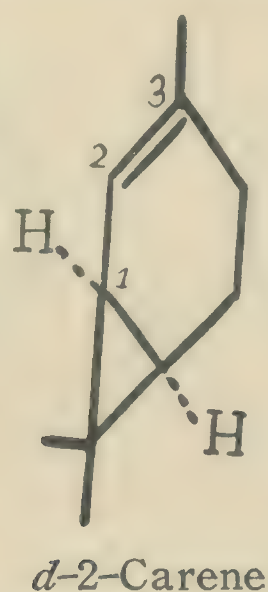


α-Thujone　　β-Thujone
(−) Thujone.　(+) Iso-thujone.

(2)　Carane 類：

a.　藏茴香萜　2-Carene.

$C_{10}H_{16}$；bp. 166°C；α 型者存在於瑞典及芬蘭產的 Terpin oil，德國產松葉油中；*l* 型者存在於 *Kaempferia galanga* 根莖油中。



d-2-Carene

(3)　Pinane 類：

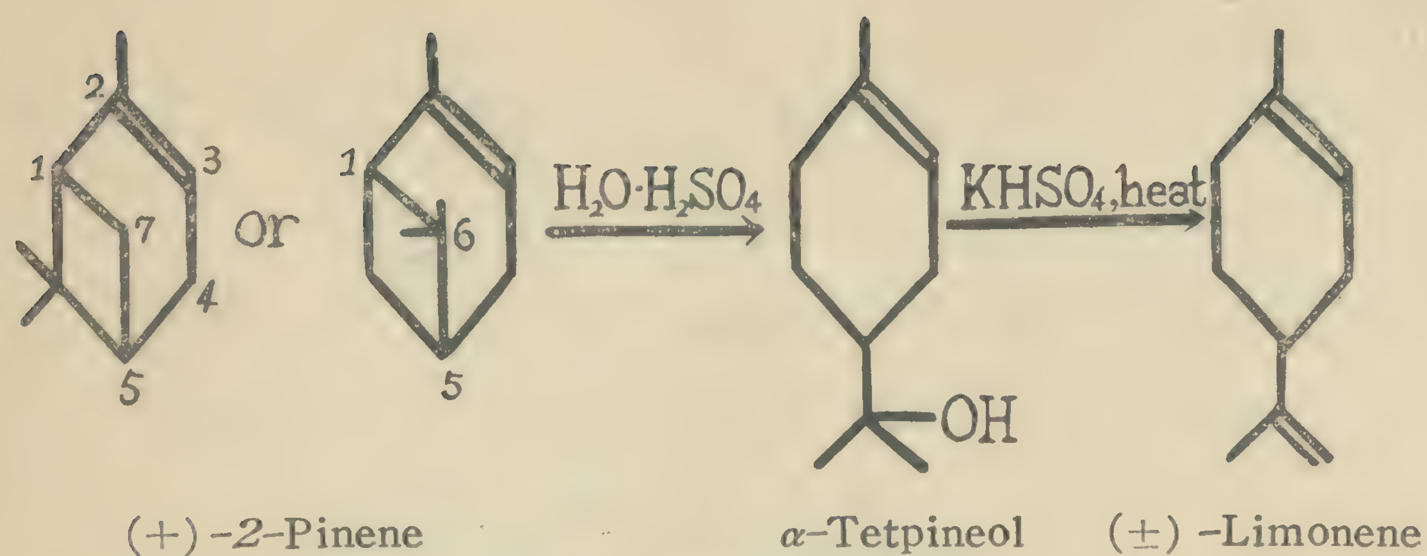
a.　松節油萜　2-Pinene (α-Pinene)

$C_{10}H_{16}$；bp. 157°C 是大量製造 Terpene 及合成 Borneol, Terpineol, Camphor 之原料。*d* 型者存在於北美產的 *Pinus palustris*, *Pinus heterophylla* (Long leaf pine) 之 Terebinthin oil，臺灣產紅檜木之心材中。

l 型者存在於法國產的 *Pinus pinaster* (Maritime pine)，日本赤松 *Pinus densiflora* 中。[2]

d l 型者存在於薄荷油，胡椒油中。

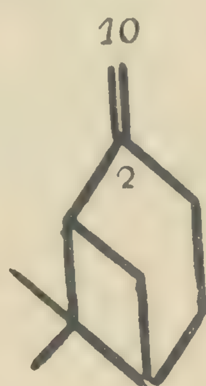
1)　〔Kanzo Tori: Chem. Pharm. Bull. 1439 (1964)〕:
2)　〔高野：化誌，**57**, 100 (1926)〕。



(+)-2-Pinene α-Tetpineol (±)-Limonene

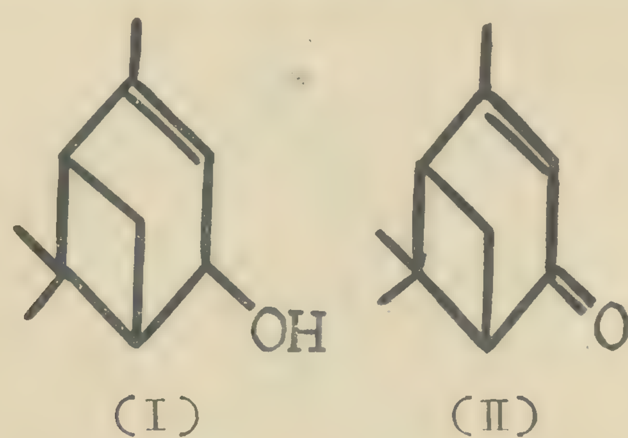
b. β-松節油萜 **2(10)-Pinene** (β-Pinene, Nopinene)

bp. 164°C；往往隨伴 2-Pinene；存在於茵蔯蒿 *Artemissia capillaris*，菲律賓貝殼杉 *Agathis alba*，柳杉 *Cryptomeris japonica* 中。



c. **Verbenol** (Ⅰ) 及 **Verbenone** (Ⅱ).

存在於香水木 *Lippia citriodora* 精油 (Verbena oil) 中。



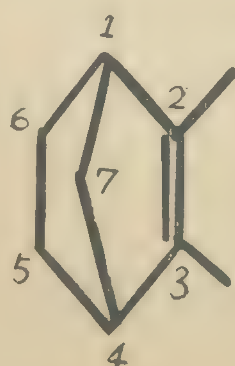
(Ⅰ) (Ⅱ)

(4) Norbonane 類 (Santene 類)

此類化合物的分子式爲 $C_{10}H_{16}$ 少一個 CH_2 基爲骨架而成，亦即少一個 methyl group 者。

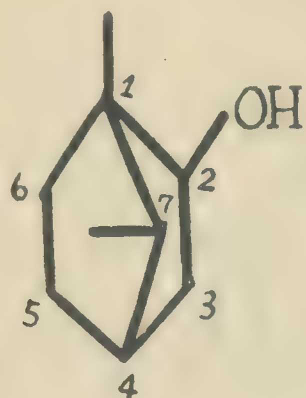
a. 白檀萜 **Santene** (2,3-Dimethyl-2-norbornene)：

C_9H_{14}；bp. 140°C；存在於白檀油 (*Satalum album* 心材之精油)，丸葉薄荷 (*Mentha rotundifolia*) 之初餾成分，*Picea excelsa, Abies alba* 等之針葉油中。



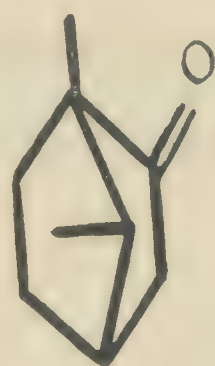
b. **白檀腦　Santenol** (1,7-Dimethylnorbornan 2-ol,π-Norborneol)：

$C_9H_{16}O$；mp. 68°～70°C；Borneol 樣香味之結晶，由 Santene 經蟻酸處理後可得到。



c. **白檀酮　Santenone** (π-Norcamphor).

$C_9H_{14}O$；*d* 型及 *l* 型之 mp. 61°C；*dl* 型之 mp. 52°C；存在於東印度產白檀油中，又由 Santene, Santenol 之氧化可以生成。



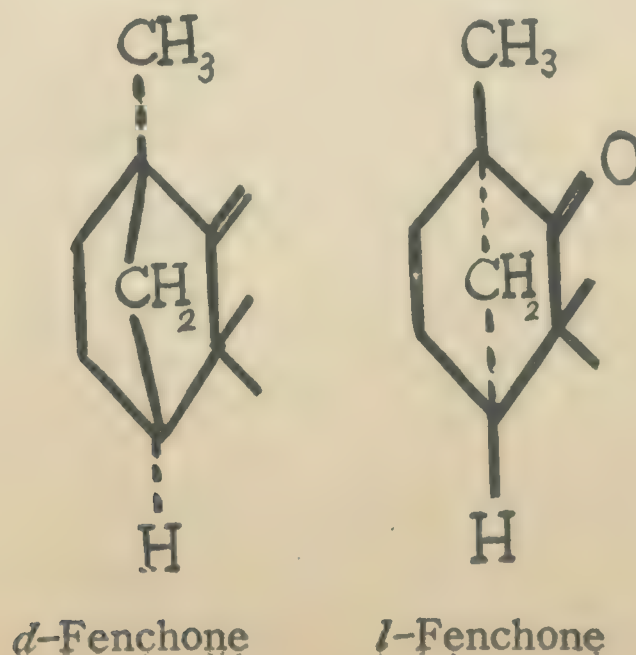
d. **茴香萜　Fenchene**

$C_{10}H_{16}$；有許多異構物；由 Pinene 經有機酸加熱後，與一部份的 Fenchyl alcohol 同時產生。



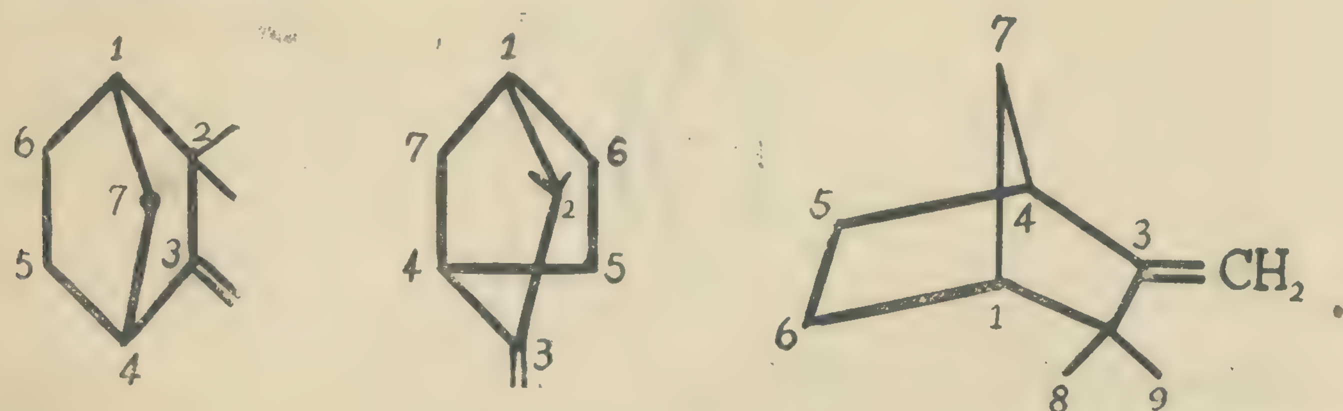
e. **茴香酮　Fenchone** (1,3,3,-Trimethy1-2-norbornanone)

$C_{10}H_{16}O$；mp. 6°C；bp. 193°C；*d*型者存在於茴香油；*l* 型者存在於 *Thuja occidentalis* 中。



f. 樟腦萜 Camphene (2,2-Dimethy1-3-methylene-norbornane :)

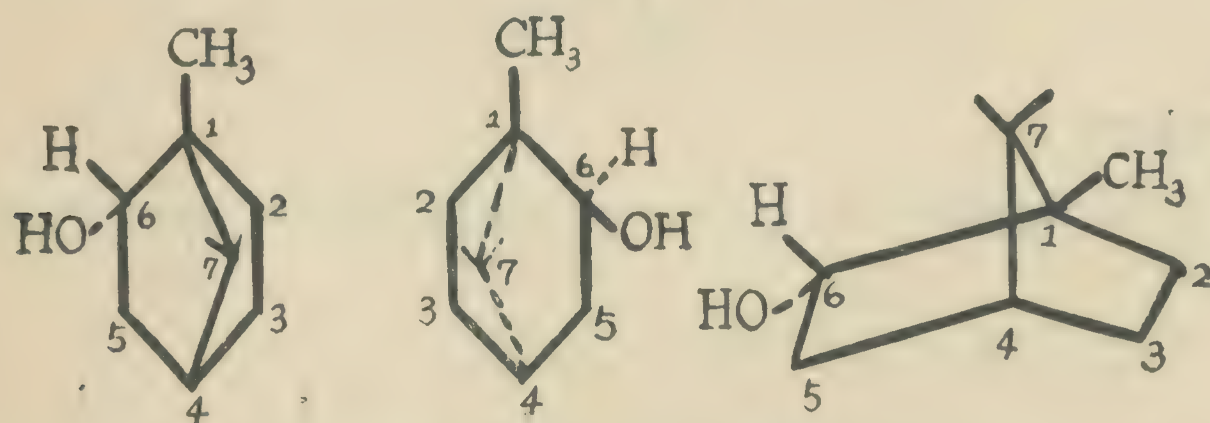
$C_{10}H_{16}$; mp. 51°C ; bp. 161°C ; 是唯一結晶性之 Terpene ; 是合成樟腦的中產物 ; 存在於吉草油 (*Valeriana officinalis* var. *latifolia*)[1]，樟腦油，橙花油，*Cymbopogon georingii*。[2]



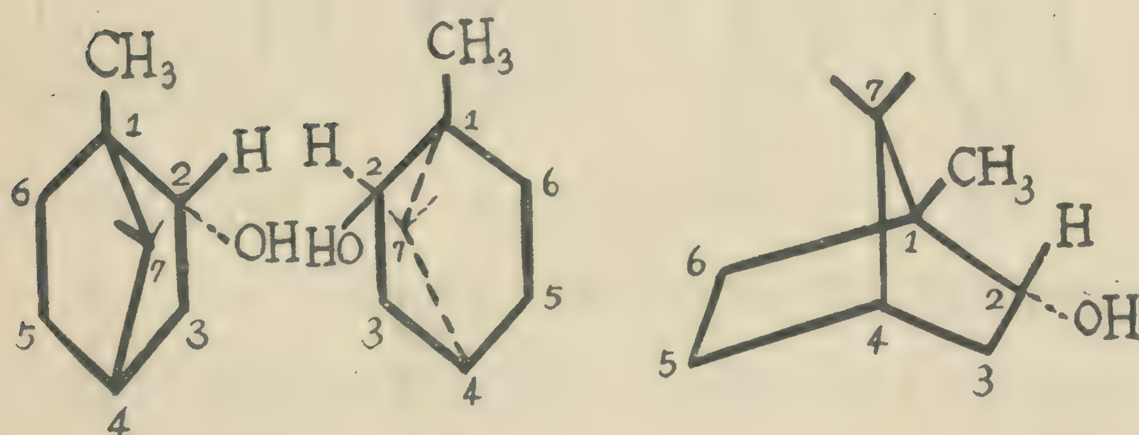
5 Bornane 類 :

a. 龍腦 Borneol (*α*-Bornanol, Borneo camphor,)

d 型者存在於龍腦樹 *Dryobalanops camphora* (Borneo camphor), Lavender oil 中 ; *l* 型者存在於高砂菊 *Blumea balsamifera* 之腦分 (Ngai-camphor)，楓 *Liquidambar formosana* 中。[3]



(I) *d*-Borneol (6*α*-Bornanol)



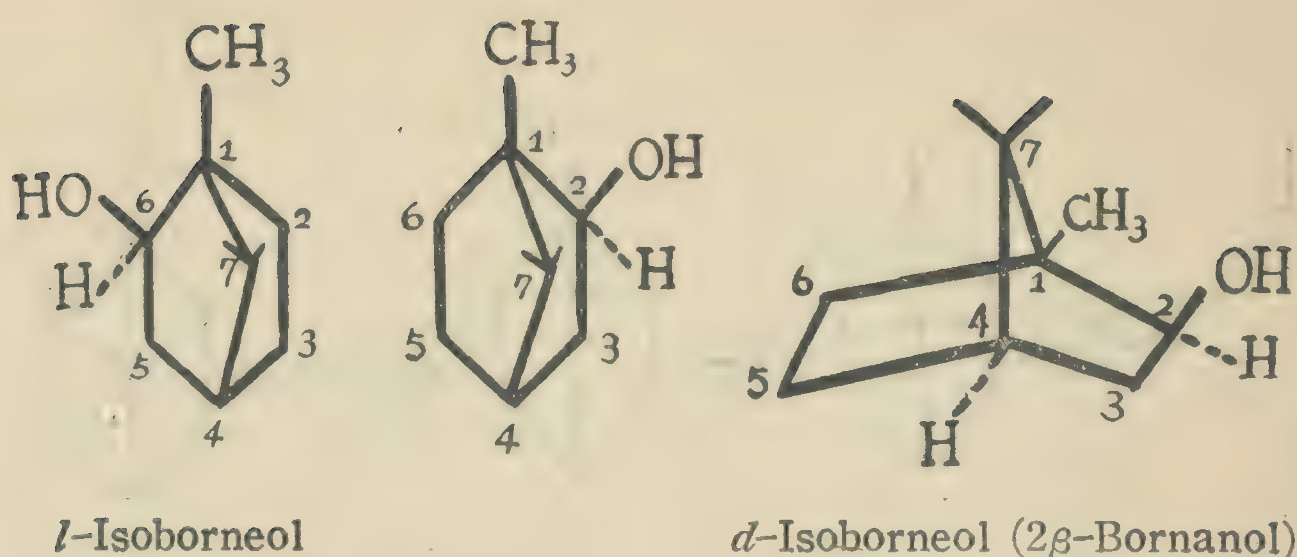
(II) *l*-Borneol (2*α*-Bornanol)

b. 類龍腦 Isoborneol (*β*-Bornanol)

$C_9H_{18}O$; 其立體構造有 *d*-Isoborneol 及 *l*-Borneol 兩種異構物，*l*-Isoborneol 是 *d*-Borneol 相對的構造上 －H，與 －OH 兩基方向上相反而已。[4]

Iso-borneol 是在 Borneol 的合成上相伴產生，天然界中尚未發現。

1) 〔Bertram, Gildemister: Arch. Pharm. **228**, 483)1890)〕
2) 〔刈米、馬島 : 藥誌，**55**, 41 (1935)〕。
3) 〔土橋、田崎 : 工化，**22**, 288 (1919); 臺研工，**1**, 116 (1922)〕。
4) 〔Varon et al: BSCB **39**, 924 (1926) ; 朝比奈、石館 : 藥誌，**55**, 667 (1935); **56**, 381 (1936); Krmppa et al: Ann. **522**, 137 (1936)〕。



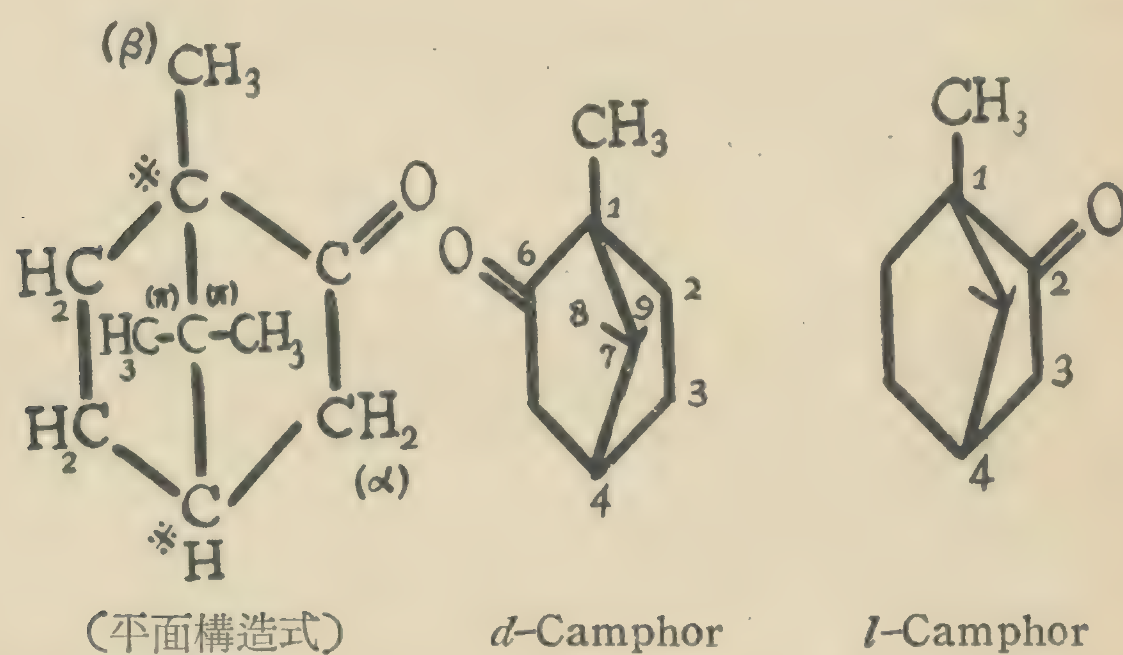
l-Isoborneol　　*d*-Isoborneol (2β-Bornanol)

e. **樟腦 Camphor** (2-or 6-Bornanone)

$C_{10}H_{16}O$；*d*型者存在於樟木 *Cinnamomum camphora* 的心材，根及葉中；*Sassafras officinale* 心材之精油中。

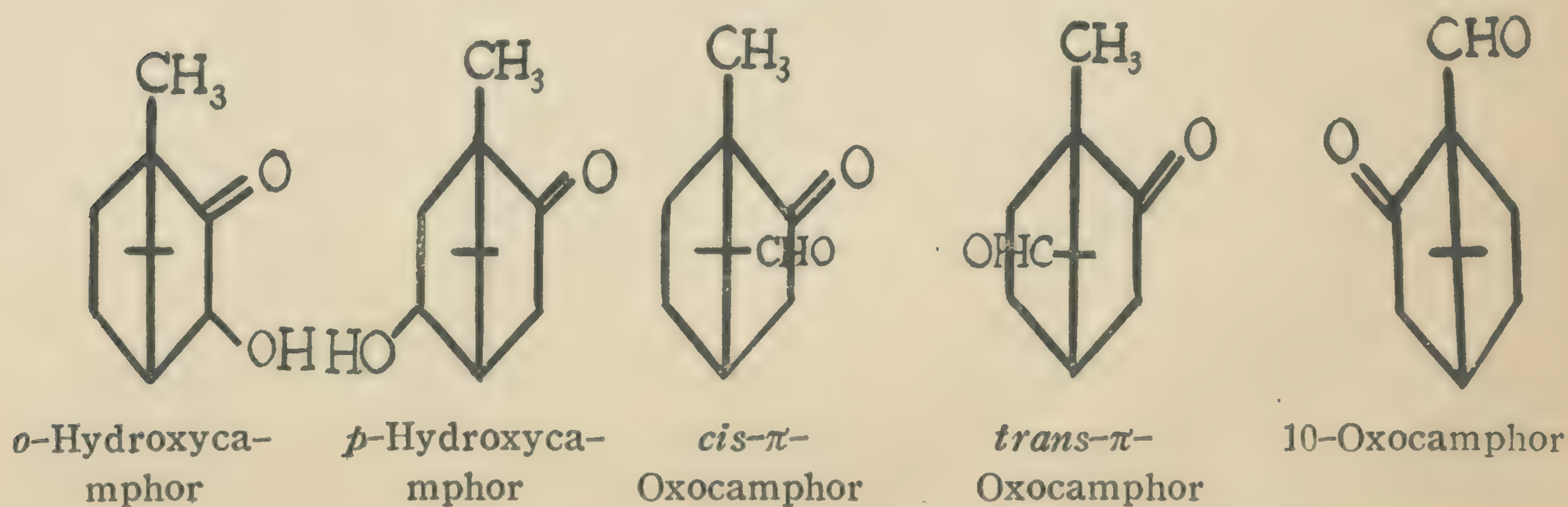
l 型者存在於 *Artemisia austrachanica, Blumea balsamifera, Lippa adoensis, Tanacetum vulgare.* 中。

d l 型者存在於龍腦菊 *Chrysanthemum sinensis* var. *japonicum* 中。[1]



(平面構造式)　*d*-Camphor　*l*-Camphor

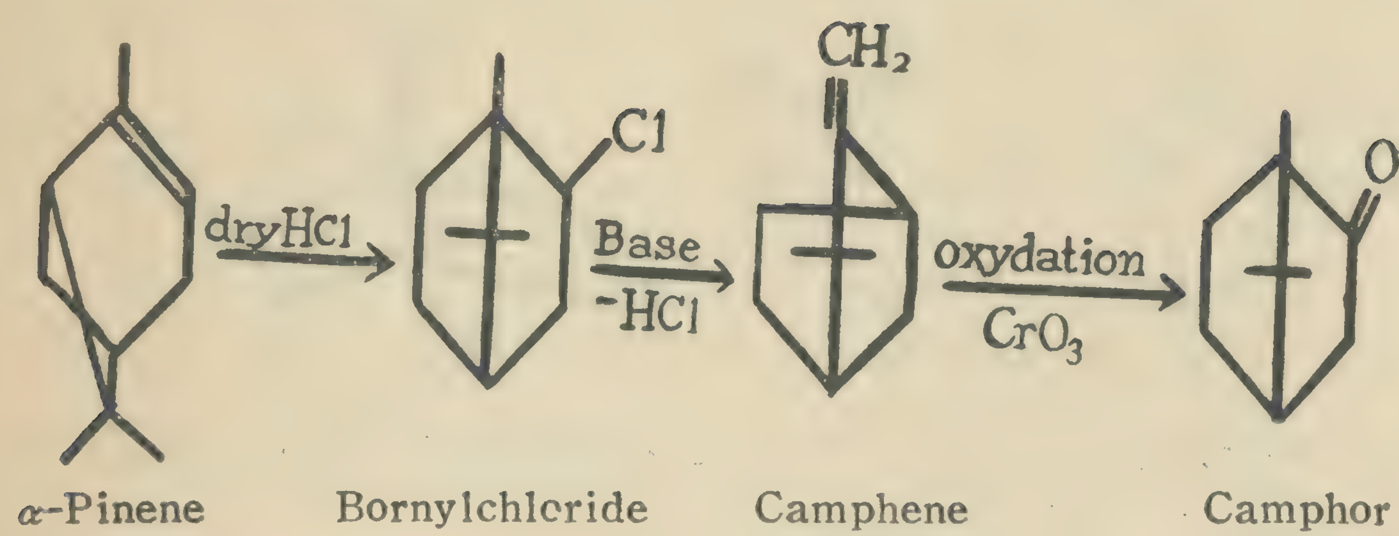
狗口服樟腦後，在尿中可得到四種氧化衍生物，其中以 *trans*-π-Oxocamphor 是樟腦有强心作用的本體，現在可合成製造而當做强心藥用 (Vitacamphor)，其中的 10-Oxocamphor (Camphenal) 亦有同樣的效力。[2]



o-Hydroxycamphor　*p*-Hydroxycamphor　*cis*-π-Oxocamphor　*trans*-π-Oxocamphor　10-Oxocamphor

1) 〔加福：工化，**19**, 815 (1916); 河合：工化，**2**, 217, 315 (1902)〕。
2) 〔朝比奈、田村、石館：藥誌，**53**, 1232 (1933)〕。
朝比奈、石館：藥誌，**48**, 405 (1928); 石館：藥誌，**48**, 410 (1928); **49**,336 (1929)。
佐橋等：農化，**10**, 815 (1934)，日本特許，110337。〕

〔樟腦亦可由 Pinene 合成〕[1]



1）〔Ullmann. Ⅲ, 78 (1929)〕。

第二十八章 倍　半　萜
Sesquiterpenes

Terpene 分子的一倍半形成的化合物謂之 Sesquiterpene；其一般式爲 $C_{15}H_{24}$ 。是三單位的 isoprene，C_5H_8，的聚合體，其沸點大都甚高，約 250°～300°C，其分子比較飽和鏈狀烴少四個分子的水素 ($4H_2$)。

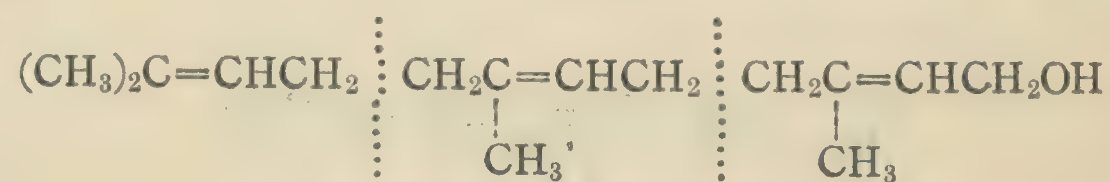
以化學構造的情形分類列表如後：

	環　數	二重結合數
鏈　鎖　狀	0	4
單　環　性	1	3
雙　環　性	2	2
三　環　性	3	1
四　環　性	4	0

1.　非環式倍半萜
Acyclic Sesquiterpene

(1) Farnesol:

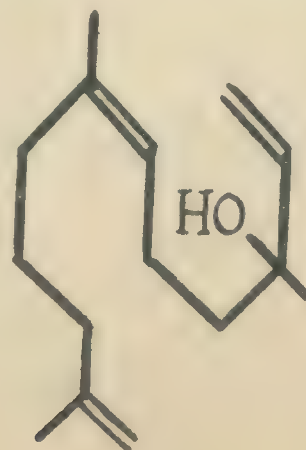
$C_{15}H_{26}O$；bp. 120°C；爲香料的重要調合劑；存在於 Cassia oil (*Acacia farnesiana* 花之精油)；Ambrette seed oil (*Abelmoschus moschatus*) 中。



$$(CH_3)_2C{=}CHCH_2\ \vdots\ CH_2\underset{\large CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_2\ \vdots\ CH_2\underset{\large CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_2OH$$

(2) Nerolidol:

$C_{15}H_{26}O$；存在於橙花油 (Neroli oil), Ylang-ylang oil，縮砂油 (*Amomum xanthioides* 之精油)[1]並可由 Linalool 合成。[2]

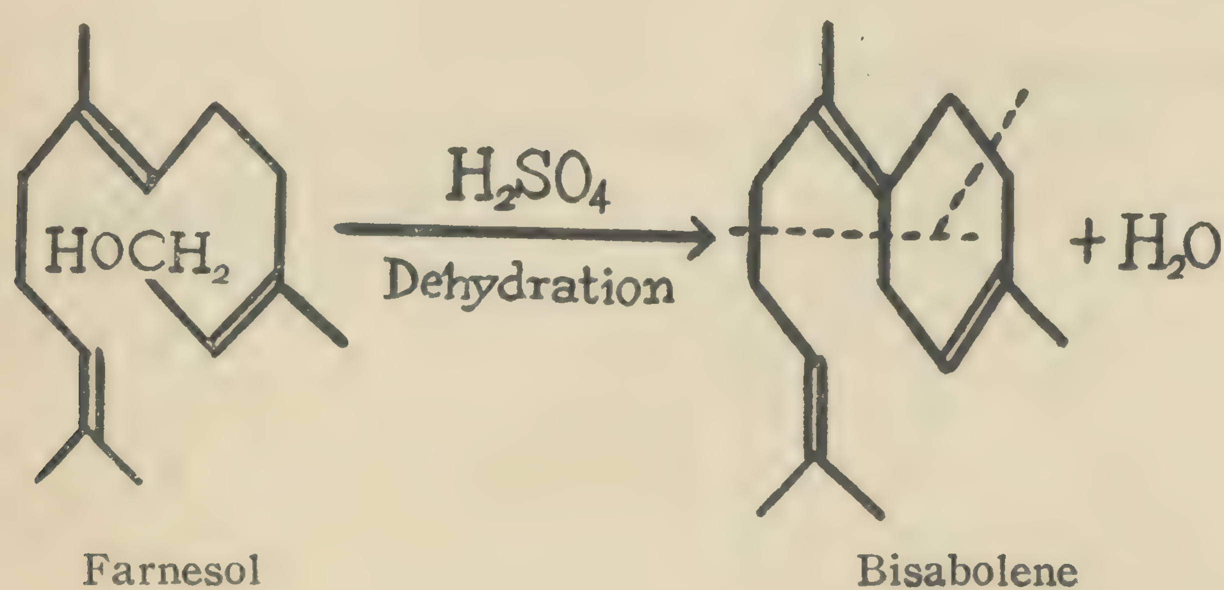


1) 〔刈米、吉田：藥誌，**50**, 545 (1930)〕。
2) 〔Ruzicka: Helv. **6**, 492 (1923)〕。

2. 單環性倍半萜
Monocyclic Sesquiterpene

(1) Bisabolene:

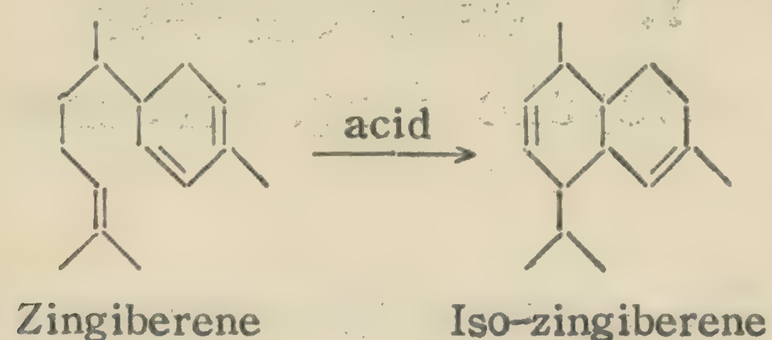
$C_{15}H_{24}$；bp. 112°C；存在於 Bisabol (*Commiphora erythraea* 之樹脂)，樟腦油，Lemon oil 等之中。



Farnesol　　　　Bisabolene

(2) 生薑萜 Zingiberene:

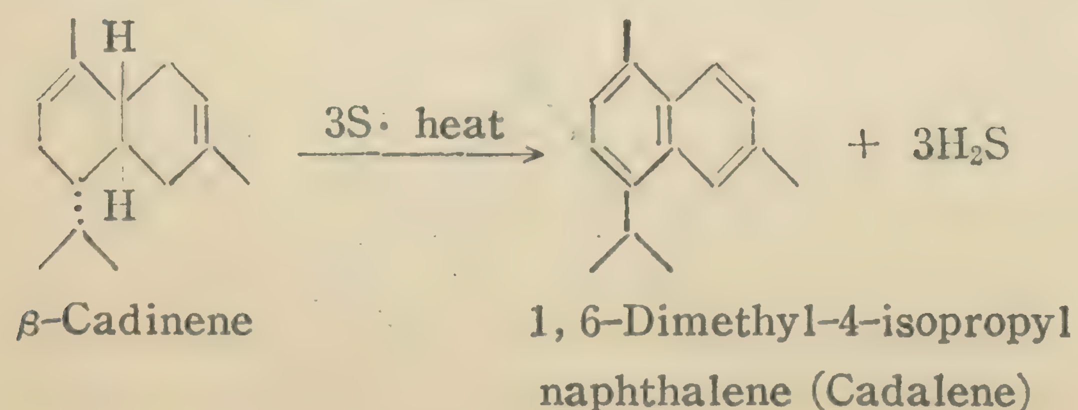
$C_{15}H_{24}$；bp. 161°C；$[\alpha]_D$ −73.38°；存在於生薑 ***Zingiber officinale***。[1]



Zingiberene　　　　Iso-zingiberene

3. 雙環式倍半萜
Bicyclic Sesquiterpene

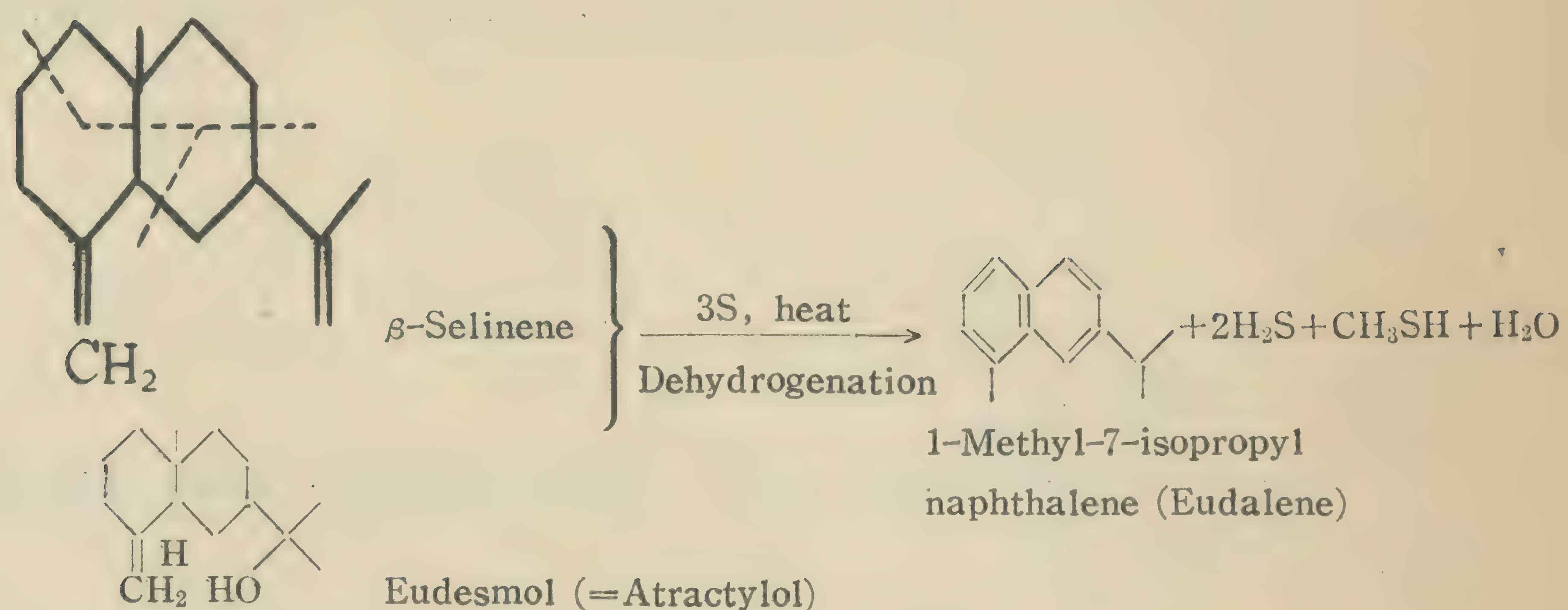
(1). Cadalen 系 Sesquiterpene:



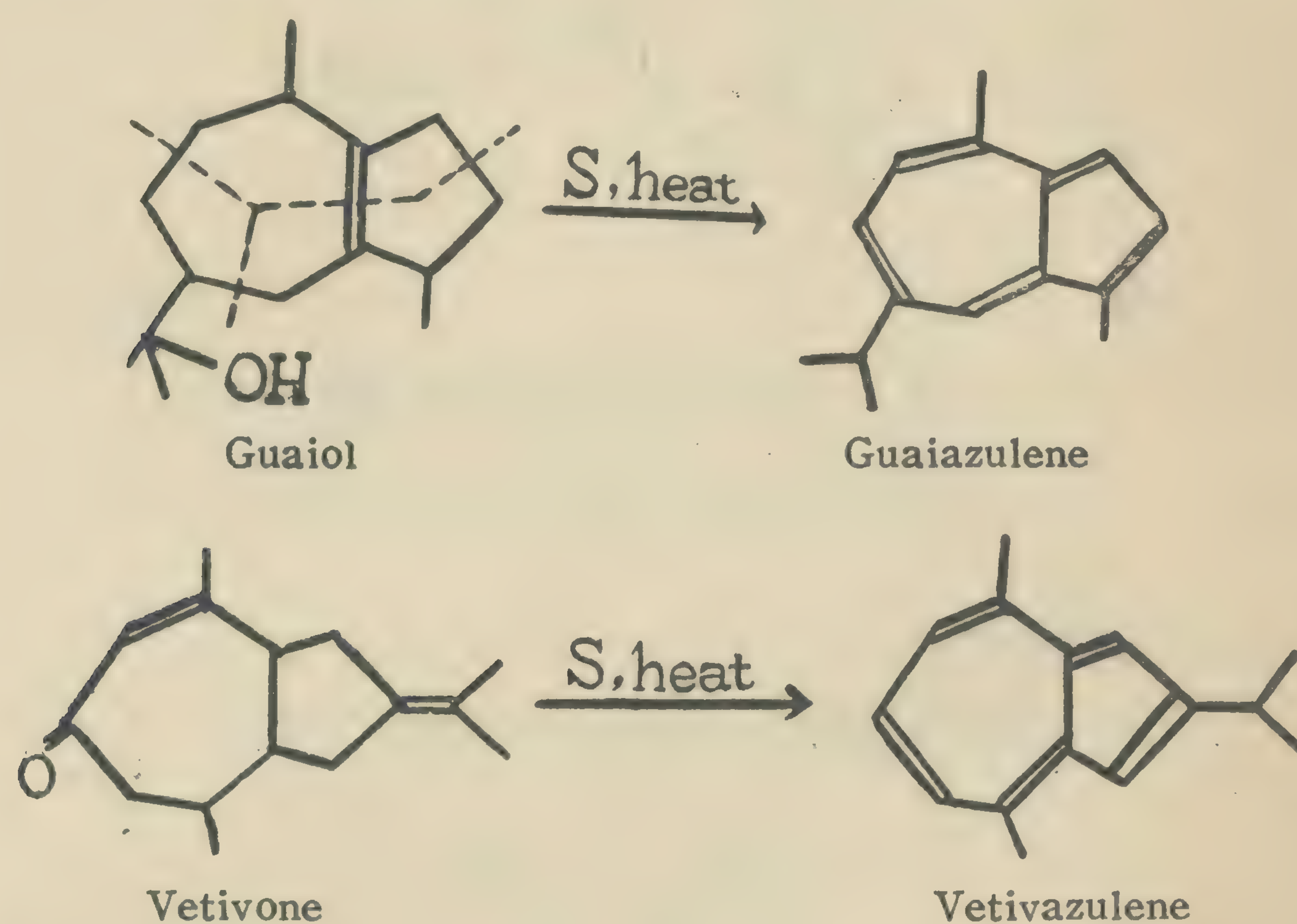
β-Cadinene　　　　1, 6-Dimethyl-4-isopropyl naphthalene (Cadalene)

1) 〔Mukkerjee: J. Indian Chem. Soc. **25**, 155 (1948); Eschenmoser, Schniz: Helv. **33**, 171 (1950)〕。

(2) **Eudalen 系 Sesquiterpene:**

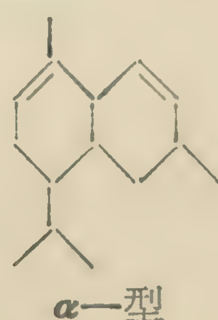


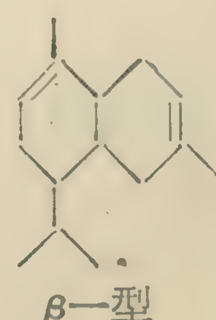
(3) **Azulene 系 Sesquiterpene:**



a. 卡的寧 Cadinene.

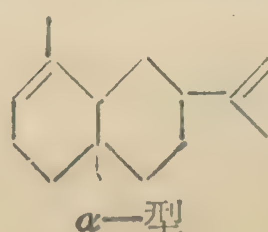
$C_{15}H_{24}$；bp. 274.5°；〔α〕D+48.1°；*l* 型者存在於杜松油 (Oleum cadinum), Cubeba oil (*Piper cubeba*)，杉油、樟腦油、檜油、月橘 *Murraya paniculata*；*d*型者存在於 *Pinus edulis*。

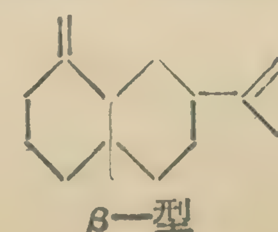

α—型


β—型

b. Selineol

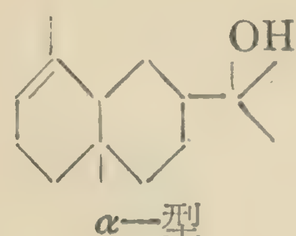
$C_{15}H_{24}$；bp. 139° C；〔α〕D+31.6°C；存在於 *Apium graveolens* 種子之精油。


α—型

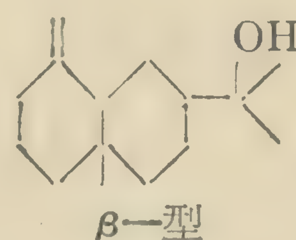

β—型

c. **蒼朮醇 Eudesmol** (Atractylol)

$C_{15}H_{26}O$；mp. 84°C；存在於 *Eucalyptus piperita*；[1] 佐渡蒼朮 *Atractylodes lancea*。[2]



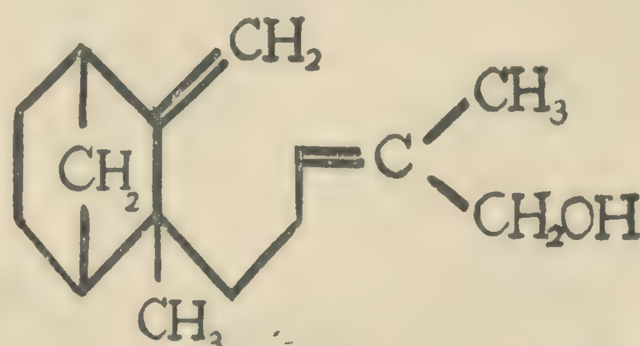
α—型



β—型

d. **β-白檀醇　β-Santalol**

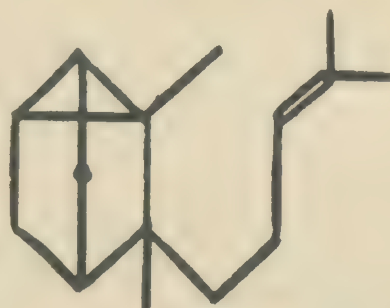
$C_{15}H_{24}O$；bp. 178°C；$[\alpha]_D$ −41.47°；是白檀 *Santalum album* 油之主成分；往往與 α-Santalol 共存。



4.　三環性倍半萜
Tricyclic Sesquiterpene

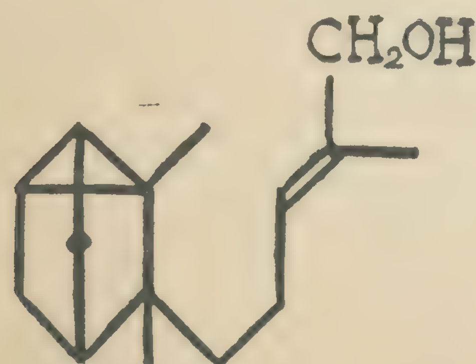
(1)　**白檀素　α-Santalene:**

$C_{15}H_{24}$；bp. 120°C；存在於白檀油 *Santalum album* 心材油。



(2)　**α-白檀醇　α-Santalol:**

$C_{15}H_{24}O$；bp. 167°C；

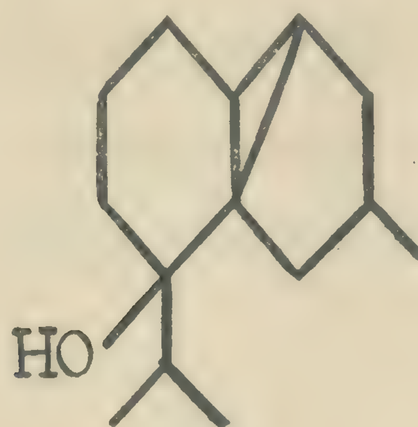


(3)　**Ledol:**

1)　〔Ruzicka: Ann. **453**, 62 (1927); Helv. **14**, 1132 (1931)〕;

2)　〔上野：藥誌，**12**, 1074 (1892); Gadamer, Amenomiya: Arch. Pharm. **241**, 23 (1903); 高木：藥誌，**41**, 565 (1921)〕。

$C_{15}H_{26}O$; mp. 105°C ; bp. 290°C ; 存在於 *Ledum palustre* 之葉油中。

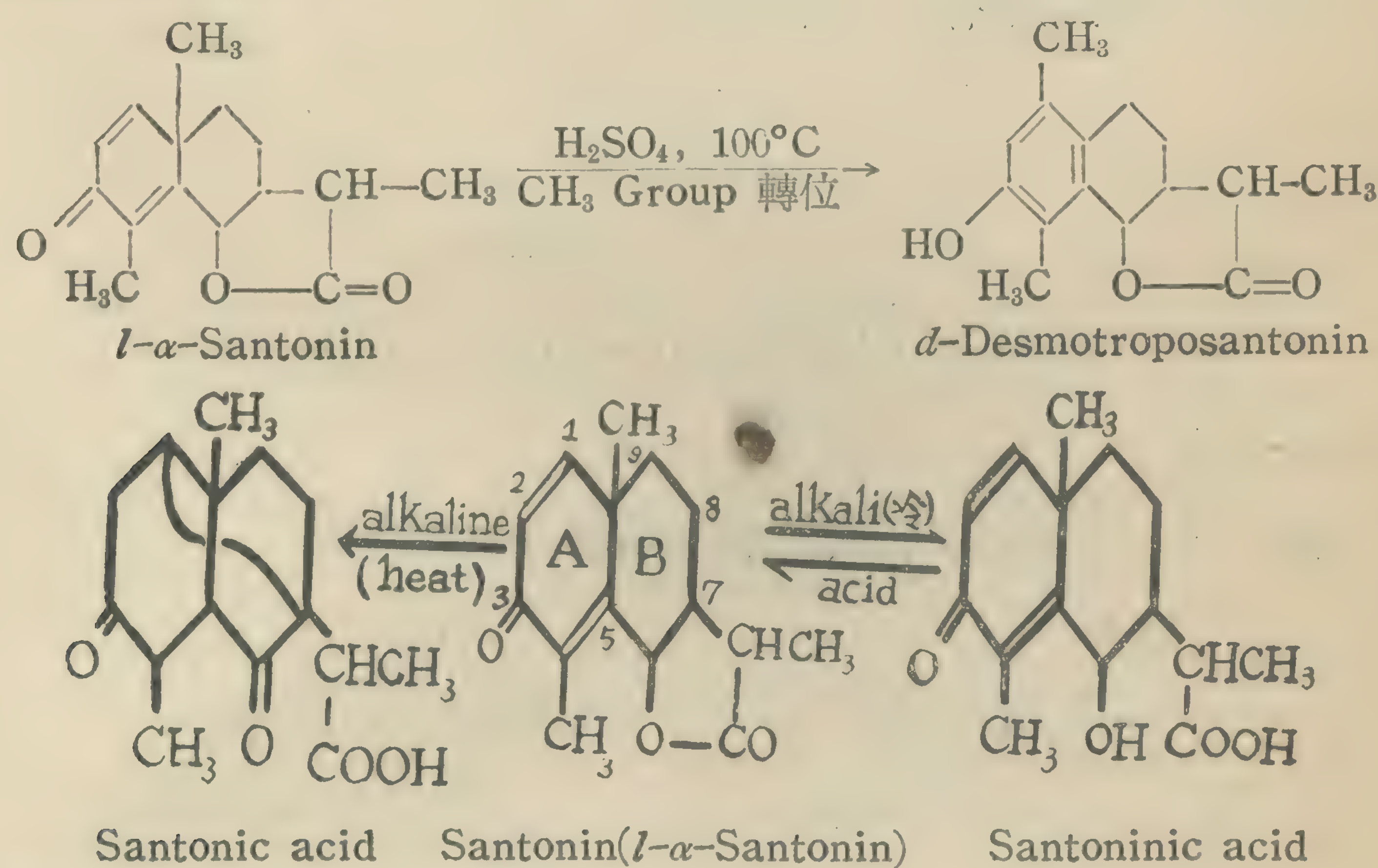


5. 倍半萜內酯
Sesquiterpene Lactone

(1) α-山道年 Santonin (*l*-α-Santonin):[4]

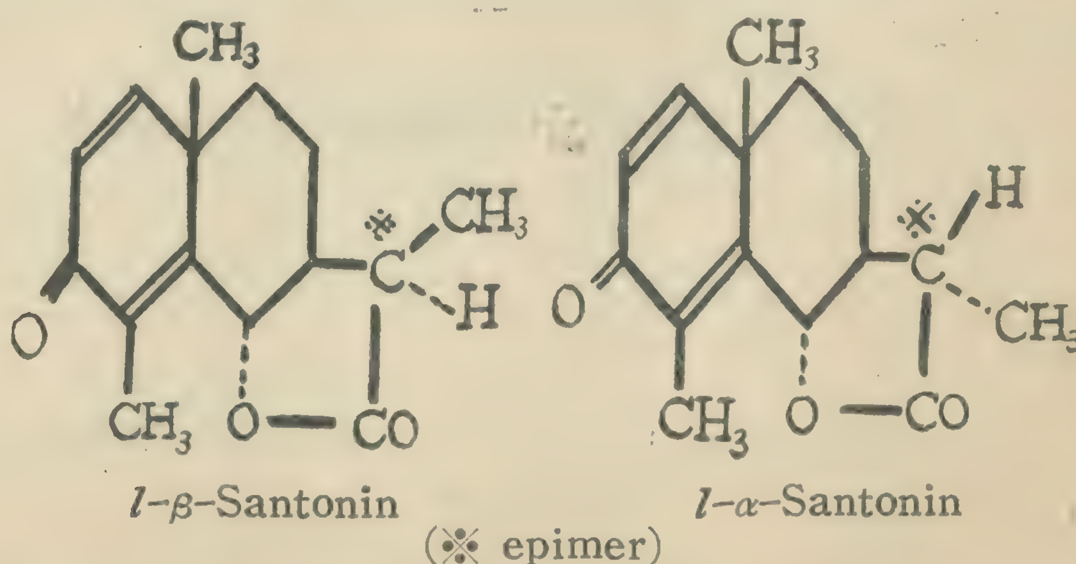
$C_{15}H_{18}O_3$; mp. 170°C ; $[\alpha]^{20}_{D}$ −171.4° ($CHCl_3$) ; 存在於 *Artemisia cina*。[1]

Santonin 是驅蛔蟲劑，與酸作用後，A核芳香化，同時核間的 methyl group 移動生成 Desmotroposantonin, mp. 199°C。



(2) β-山道年 *l*-β-Santonin:

存在於 *Artemisia maritima*[2]及 *Artemisia kuramensis*。[3]



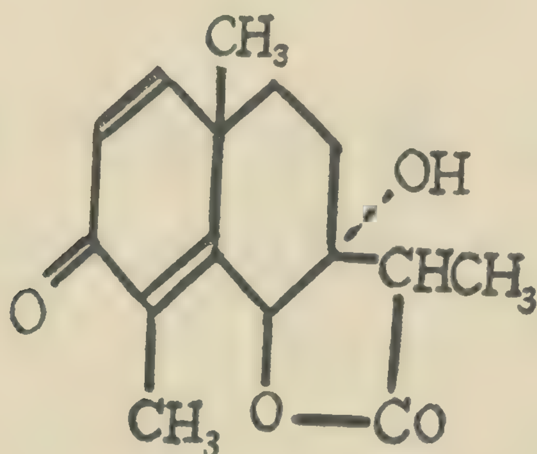
(※ epimer)

1) 〔Clemo, Haworth, Walton: JCS, 1110; 2579 (1930)〕。
2) 〔川谷：藥誌，**73**, 793 (1953)；川谷、竹內：藥誌，**74**, 794 (1954)〕。
3) 〔黑田、川谷：藥誌，**76**, 1445 (1956)；黑田：藥誌，**78**, 441 (1958)〕。
4) 〔阿部：化領，**10**, 315 (1956); Abe et al: PIA. **28**, 425 (1952); **29**, 113 (1953); JACS **75**, 2567 **77**, 1416 (1954); **78**, 1422 (1956)〕。

Santonin 有6、7、10、11共四個位置有不對稱碳原子，理論上應該有十六個立體異構物，分八種 Racemi type（消旋型），大部份可依合成來證明。[1]

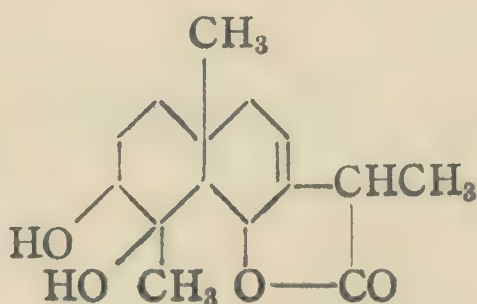
(3) **苦艾酯 Artemisin** (7–Hydroxy–santonin):

$C_{15}H_{18}O_4$; mp. 203°C ; 存在於 Santonin 製造的母液，*Artemisia maritima* 之種子中。



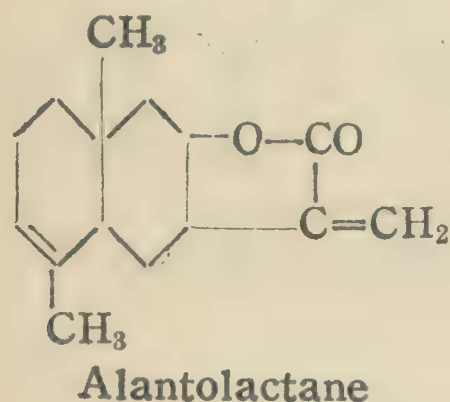
(4) **Mibulactone:**

$C_{15}H_{22}O_4$; 存在於 *Artemisia maritima*。[2]

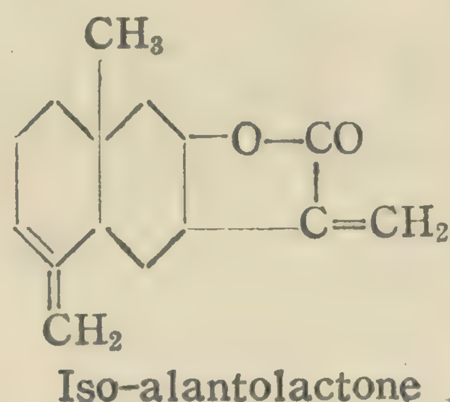


(5) **Alantolactone:**

$C_{15}H_{20}O_2$; mp. 76°C ; 土木香 *Inula helenium* 中存在。[3]



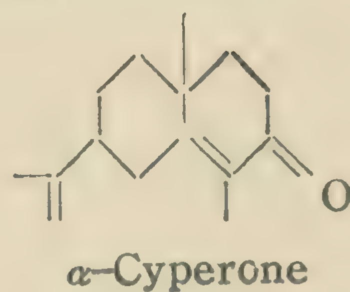
Alantolactane



Iso-alantolactone

(6) **香附酯 Cyperone:**

$C_{15}H_{22}O$; bp. 177°C ; 存在於印度香附子 *Cyperus rotundus* 之根莖之精油中。

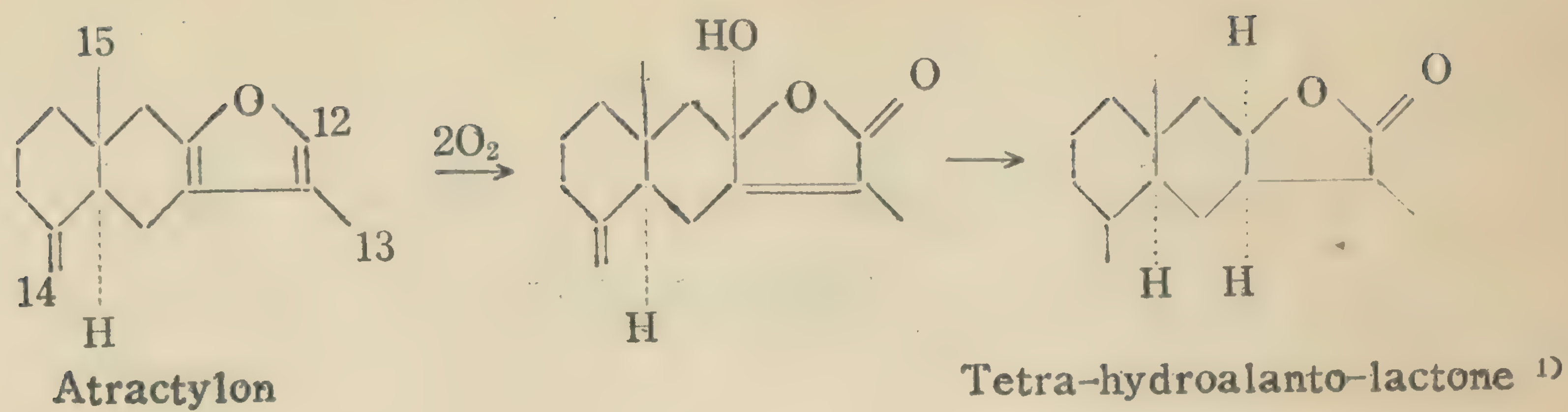


α–Cyperone

(7) **Atractylon:**

$C_{15}H_{20}O$; mp. 38°C ; $[\alpha]_D+40.0°$ (C=10.0) ; 是一種 Sesquiterpenoid oxide ; 存在於 *Atractylodes japonica* 中。[4]

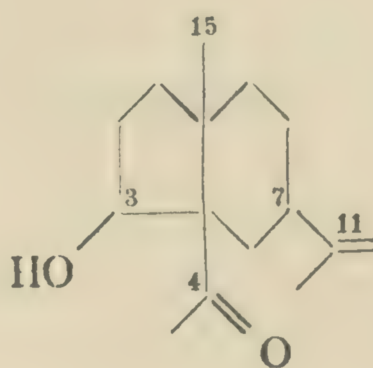
1) 〔Gunstone: JCS, 1437 (1952) ; 阿部等 : PIA **30**, 116, 119 (1954); JACS **77**, 1416 (1954); **78**, 1422 (1956)〕。
2) 〔刈米、福井、石正 : 藥誌，**78**, 710, 712 (1958)〕。
3) 〔津田 : JACS **75**, 1009 (1957)〕。
4) 〔Hikino, Yoshioka: Chem. Pharm. Bull. **12**, 755 (1964)〕。



Atractylon Tetra-hydroalanto-lactone [1]

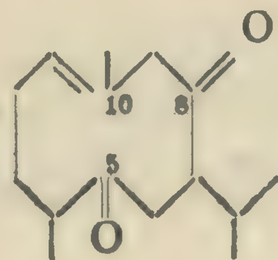
(8) Cyperolone:

$C_{15}H_{24}O_2$; mp. 41°～42°C ; 〔α〕$_D$+31.4° ; 是一種 Sesquiterpenic Keto-alcohol ; 存在於 Nutgrass (*Cyperus rotundus*)。[2]



(9) Curdione:

$C_{15}H_{24}O_2$; mp. 62°C ; 〔α〕+25.6 ; 存在於莪蒁 *Curcuma zedoaria*。[3]

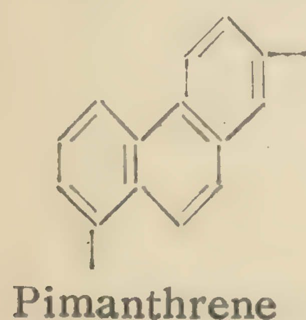


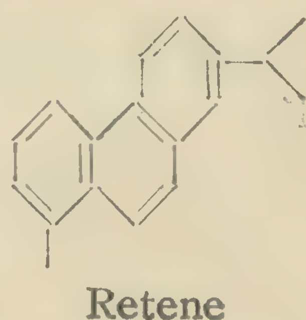
1) 〔曳野、吉岡: Chem. Pharm. Bull. **12**, 755 (1964)〕。
2) 〔Hikino, Aota, Maehayashi, Takemoto: Chem. Pharm. Bull. **14**, 1439 (1966)〕。
3) 〔Hikino, Sakurai, Takahashi, Takemoto: Chem.Pharm. Bull. **14**, 1310 (1966)〕。

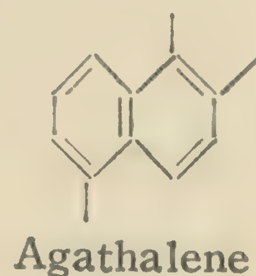
第二十九章 二 萜 類
Diterpenes

Diterpene 是以二分子的 Terpene 結合而成，以 $C_{20}H_{32}$ 爲基礎骨架的烴，或醇，或酸等，往往結合於配醣體，苦味質，生物碱等形成 Diterpene derivative 而存在。

Diterpene 化物通常有 Hydro-phenanthrene nucler，被硫或硒 (Se) 等作用則 Dehydrogenation 生成 Pimanthrene, Retene 等 Alkylphenanthrene，又 Hydrophenanthrene 核之一部份被切斷而生成 Agathalene 等 Alkylnaphthalene。


Pimanthrene

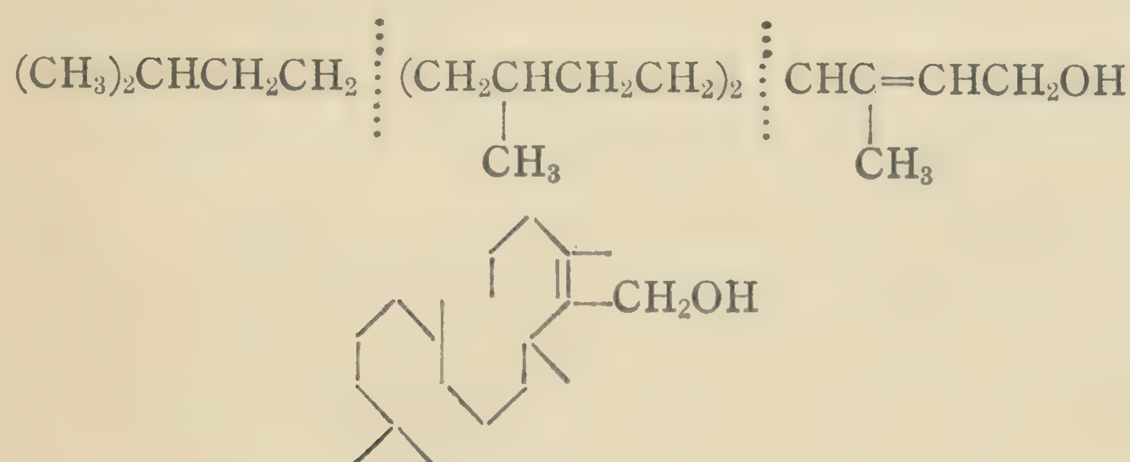

Retene


Agathalene

1. 非環式二萜類
Acyclic Diterpenes

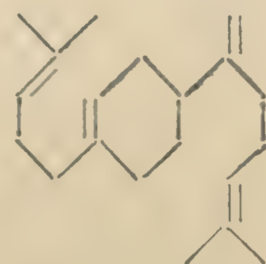
(1) 植醇 Phytol:

$C_{20}H_{40}O$；bp. 145°C (0.03mm.)；往往與 Chlorophyll 共存，可利用於 Vitamin E, Vitamin K 之合成。



2. 單環性二萜類
Monocyclic Diterpenes

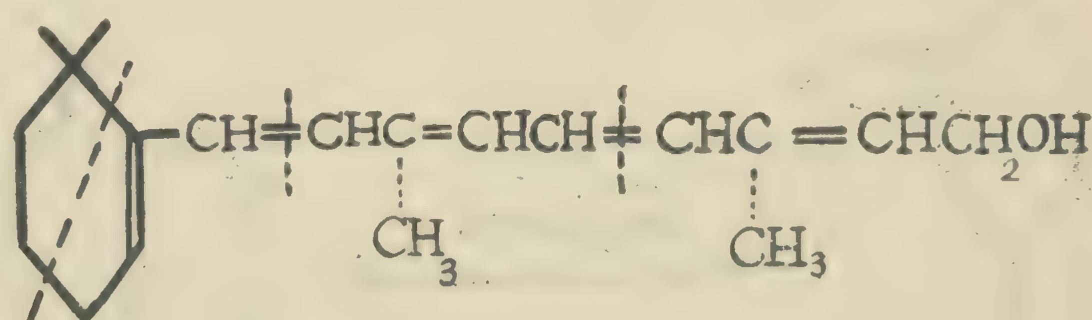
(1) α-樟腦二萜 Camphorene:



$C_{20}H_{32}$；bp. 178°C (6mm.)；存在於樟腦油中，是樟腦油的高沸點成分，單環性且有四個二重結合。

(2) **Vitamin A_1:**

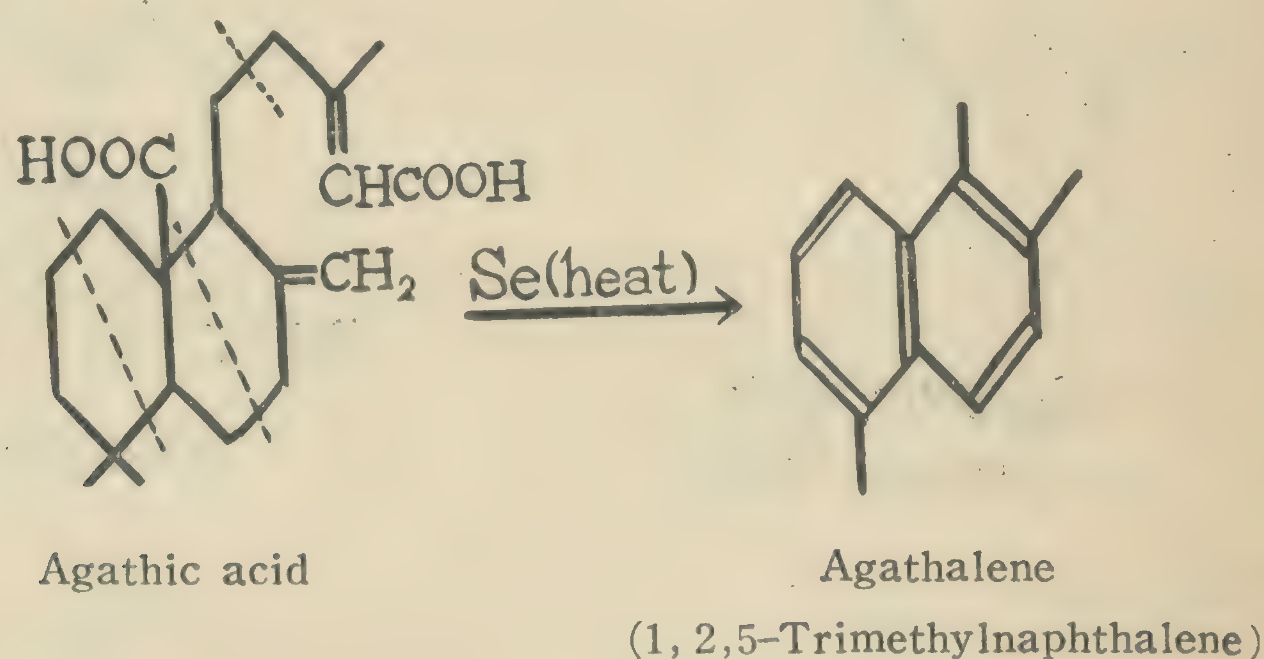
mp. 64°C (MeOH)；bp. 138°C；以 β-Ionone 爲 intermediate 與 Carotene 合成得到，$C_{20}H_{30}O$ 黃色針晶。



3. 雙環性二萜類
Bicyclic Diterpenes

(1) **Agathic acid:**

$C_{20}H_{30}O_4$；存在於 Manila-copal (*Agathis alba*)。



Agathic acid　　Agathalene (1, 2, 5-Trimethylnaphthalene)

4. 三環性二萜類
Tricyclic Diterpenes

(1) **樅脂酸 Abietic acid:**

$C_{20}H_{30}O_2$；mp. 175°C。

(2) **Pimaric acid:**

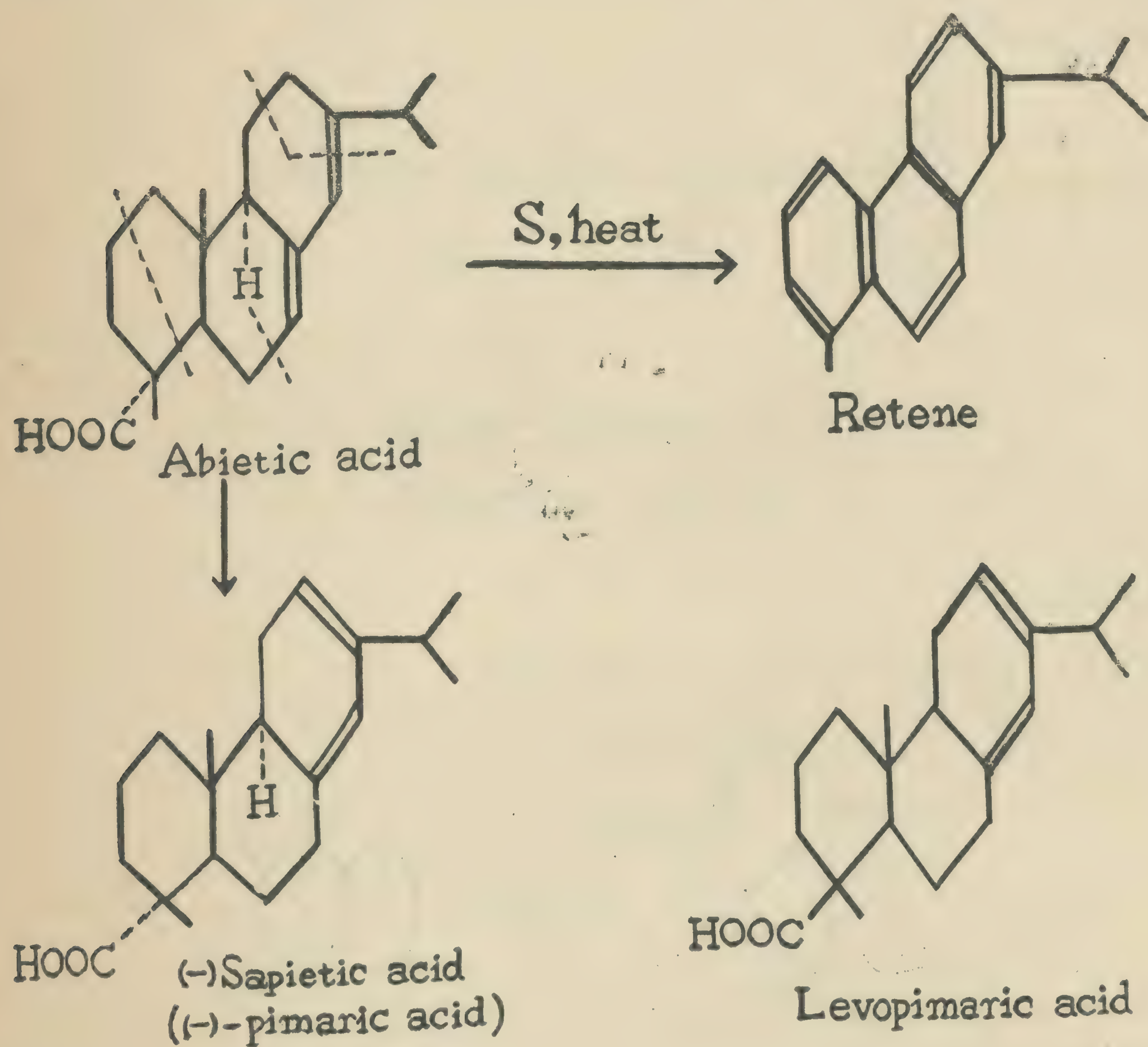
$C_{20}H_{30}O_2$；mp. 219°C；$[\alpha]_{24}^{D}$+79.0° (EtOH), *Pinus palustris, P. laricis* 樹脂

(3) **Levopimaric acid:**

$C_{20}H_{30}O_2$；mp. 150°～152°C；$[\alpha]_{D}^{24}$−276° (EtOH)

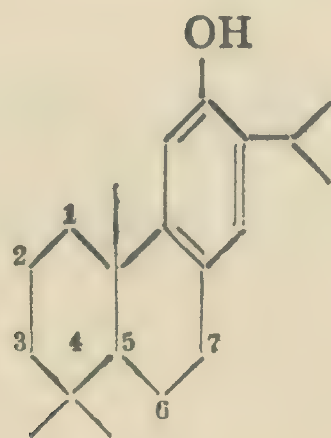
以上各化合物皆屬於松科植物的樹脂酸 Diterpene carboxylic acid，被硫黃 Dehydro-

genation 後生成 Pimanthrene (1,7-Dimethyl-phenanthrene), Retene (1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrene) 等。[1]



(4) **Ferruginol:**

$C_{20}H_{30}O$；mp. 59°C；$[\alpha]_D^{12}$+40.6 (EtOH)；存在於 (Miro tree) ***Podocarpus ferrugina***。



(5) **杉醇 Sugiol:**

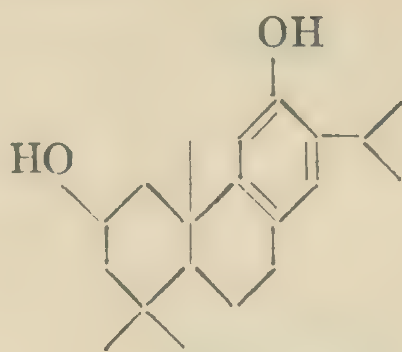
$C_{20}H_{28}O_2$；mp. 284°C；$[\alpha]_D$+34.4° (EtOH)；存在於杉 ***Cryptomeria japonica***，是 Ferruginol 的 7-Keto 化合物。

(6) **松醇 Hinokiol:**

$C_{20}H_{30}O_2$；mp. 247°C (5mm.)；$[\alpha]_D$+74.4°C；是 Ferruginol 之 3-Hydroxy 化合物；

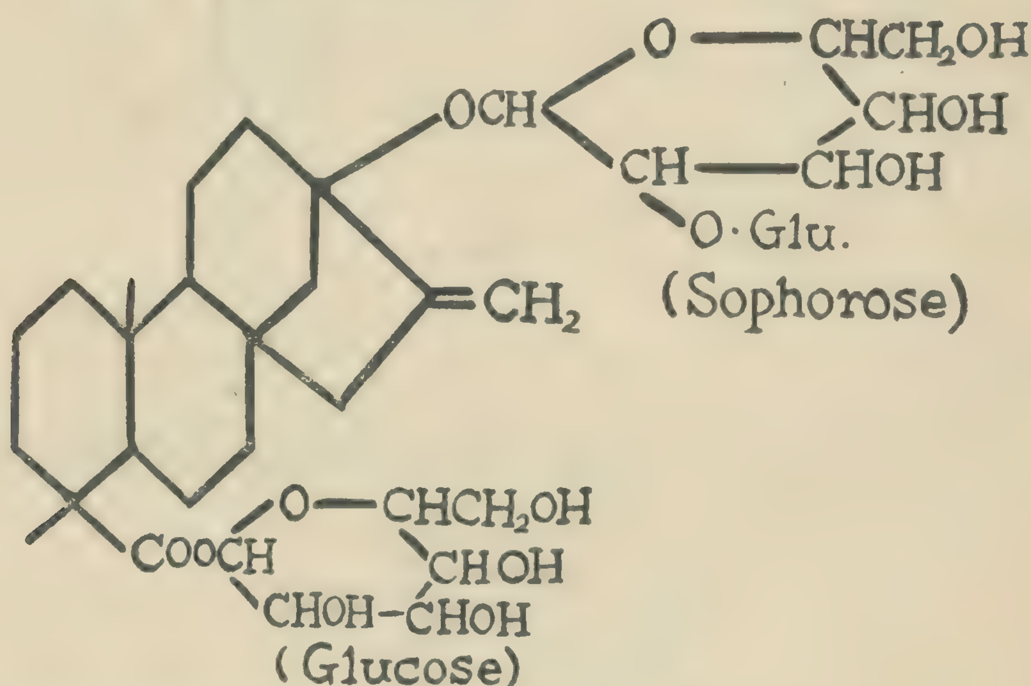
1) 〔Zeiss: Ch. Rv. **42**, 161 (1948)〕。

存在於檜木 *Chamaecyparis obtusa* 之心材中。



(7)　史特維亞苷　Stevioside:

$C_{38}H_{60}O_{18}$；mp. 238。～239°C；〔α〕D－38.8°；存在於 Paraguay 產菊科植物 ***Stevia rebaudiana*** 的葉中之配醣體，其甜味約爲蔗糖之300倍。



(8)　馬鹿苗病菌素　Gibberellin:

Gibberellin A_1：$C_{19}H_{24}O_6$

Gibberellin A_2：$C_{19}H_{26}O_6$

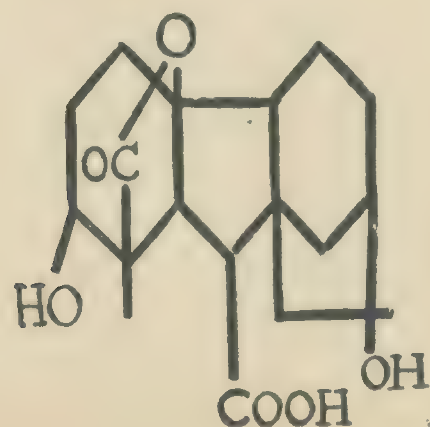
Gibberellin A_3：$C_{19}H_{22}O_6$ (Gibberellic acid).

Gibberellin A_4：$C_{19}H_{24}O_5$

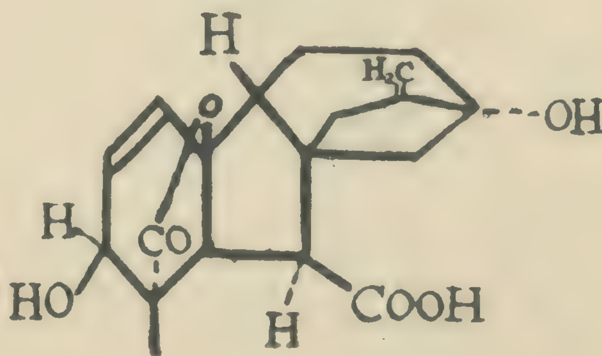
Gibberellin 有以上四種結晶。[1]

Gibberellin 是稻上之馬鹿苗病菌 *Gibberellia fujikuroi* 所產生的植物伸長促進物質，支配植物之生長。[2]

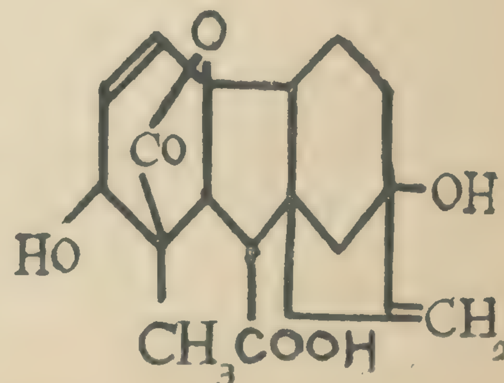
Gibberellin 是一種 Tetracyclic lactone carboxylic acid，其立體化學構造與 Aconit alkaloid 一致。[3]



Gibberellin A_2



Gibberellic acid



Gibberellin A_3

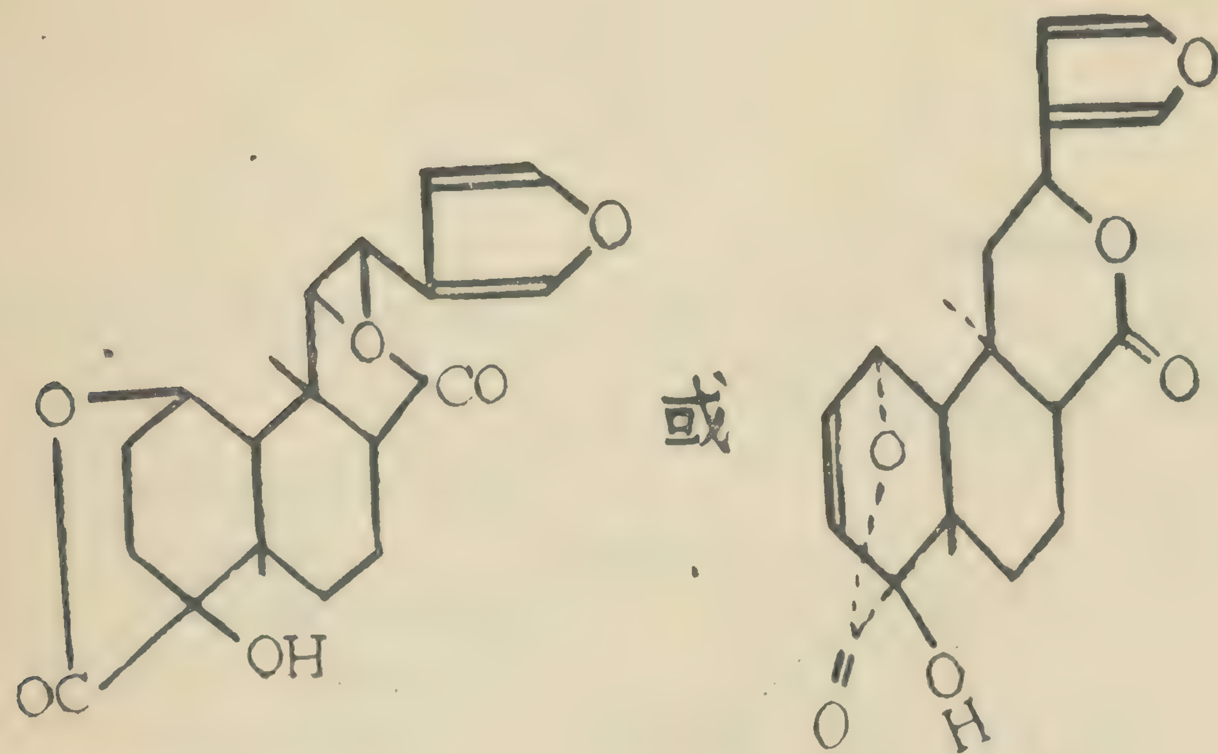
1)〔Seta, Takahashi, Kitamura, Takei, Tamura, Sumiki: Bull. Agr. Chem. Soc. Japan **22**, 61 (1958); Cross, Grove, Macmillan, Mulholland, Sheppard: Proc. Chem. Soc. 221 (1958); B.E.Cross et al: Proc. bhem. Soc. 302 (1959)〕。

2)〔河原田、住木：Bull. Agr. Chem. Japan **23**, 343 (1959)〕。

3)〔岡本：Farumashia Vol, 1. 85 (1965)〕。

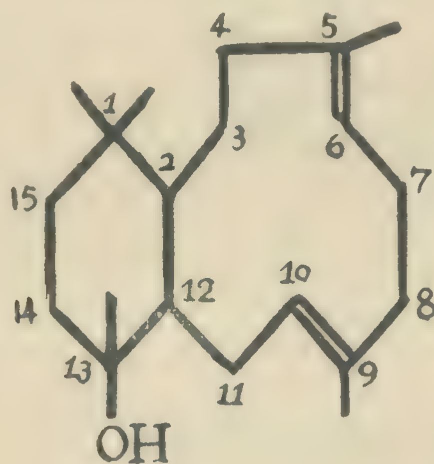
(9) 古倫樸素 Columbin:

$C_{20}H_{22}O_6$；存在於 Colombo (*Jatrorrhiza palmata*)，與 *Menspermaceae* 的生物鹼共存。[1]



(10) 金松醇 Verticillol:

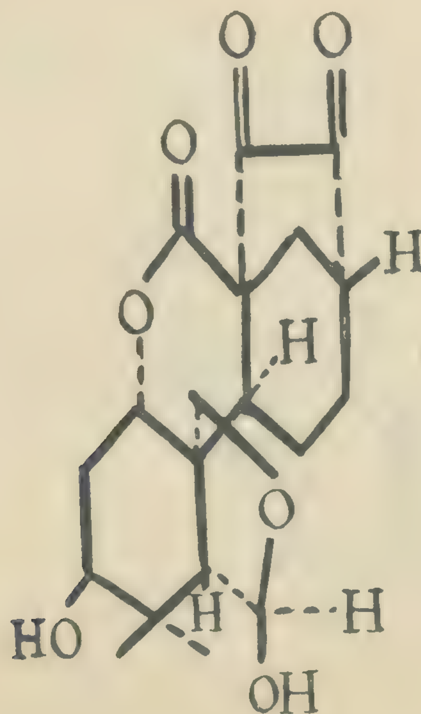
$C_{20}H_{34}O$；mp. 106°C；$[\alpha]_D^{22}$150.4° ($CHCl_3$)；存在於 *Sciadopitys verticillata* 中。[2]



(11) 延命素 Enmein:

$C_{20}H_{26}O_6$，mp. 308～312°C。

延命草 *Isodon japonicus* 及 *Isdon trichocarpus* 之苦味成分。[3]



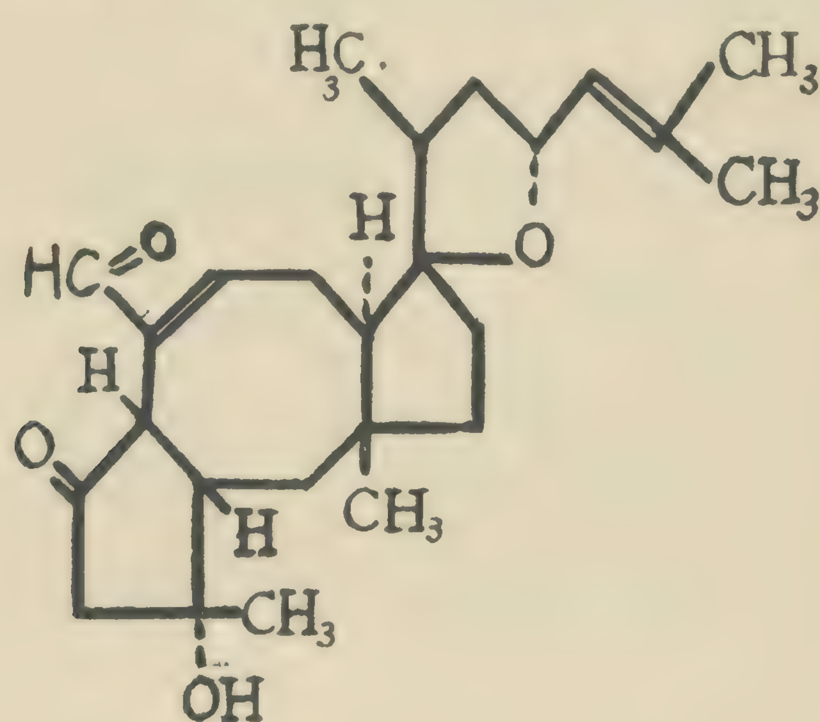
1) 〔D.H.R. Barton et al: Soc. 2085, 2090 (1956)〕。
?) 〔C.Kaneko, S.Hayashi, M.Ishikawa: Chem. Pharm. Bull. **12**, 1510 (1964)〕。
〔藤田、藤多、伊藤：Chem. Pharm. Bull. **13**, 1023 (1965); Kubota, Matsuura, Tsutsui, Uyeo, kahashi, Irie, Numata, Fujita, Okamoto, Natsume, Sudo, Ikeda, Tomoeda, Kanatomo, Irve, Adachi: Tetrahedron Letters, **20**, 1243 (1964); Kubota, Matsuura, Tsutsui, Uyeo, mata, Fujita, Suzuki: Tetrahedron **22**, 1959 (1966)〕。

(12) C_{25}–Terpene:[1]

a. 枯葉菌素 Ophiobolin

$C_{25}H_{36}O_4$，mp. 182°C，是Triterpene及Diterpene中間基團的Anti-Trichophyton，爲植物病原菌中稻胡麻葉枯葉菌 *Ophiobolus miyabeanus*，玉蜀黍斑點病菌 *Ophiobolus heterostropophus* 所產生。

東大應微津田研究室由 Geranyl-farnesyl-prophosphate 合成成功。[2),3)]



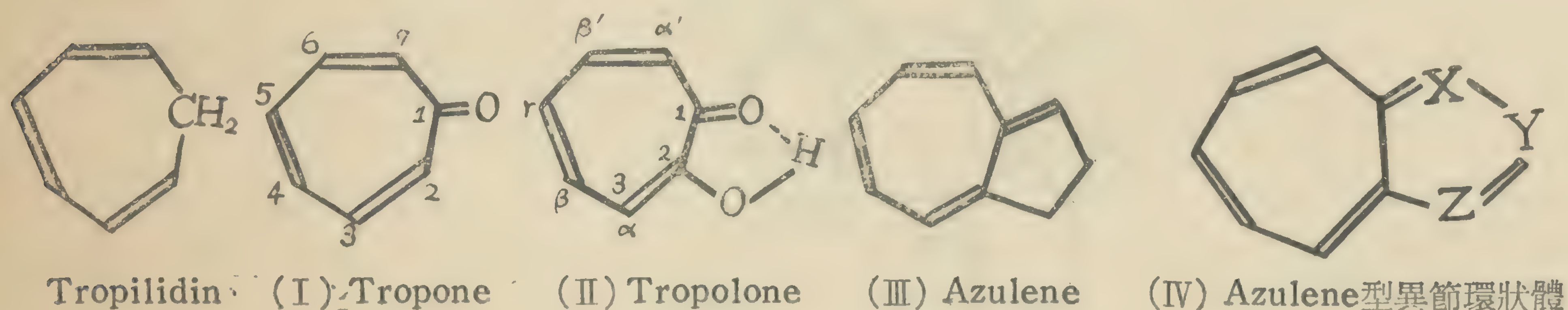
1) 〔名取：Farumashia, Vol.2, 66 (1966)〕。
2) 〔1965年：日本藥學會關東部大會發表〕
3) 〔Nozoe, Uorisaki, Tsuda, Iitaka, Takahashi, Ishibashi, Shirasaka; JACS. 87, 4968 (1965)〕。

第三十章 Tropoides

不飽和七環芳香族化合物，也就是 Tropilidin (Cycloheptatriene) 衍化物的總稱；此種 Tropoide 化物可分成 Troponoid 類及 Azulenoid 類。[1]

A. Troponoid 類：Tropone (Ⅰ)，Tropolone (Ⅱ)。

B. Azulenoid 類：Azulene (Ⅲ)，Azulene 型異節環狀體 (IV)。

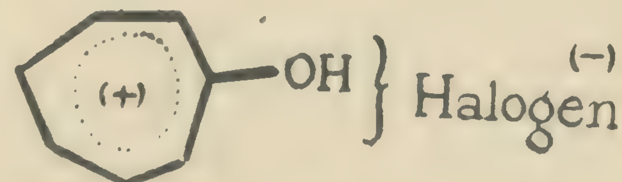


Tropilidin (Ⅰ) Tropone (Ⅱ) Tropolone (Ⅲ) Azulene (Ⅳ) Azulene型異節環狀體

1. Troponoids

(1) Tropone (1):

$C_7H_{16}O$；bp. 113°C；天然界中未發現，是吸濕性粘稠油狀物；與水混合和鹵化水素 (HX) 作用，產生 Tropylium salt。[2]



(2) Tropoloids (Tropolone derivatives):[3]

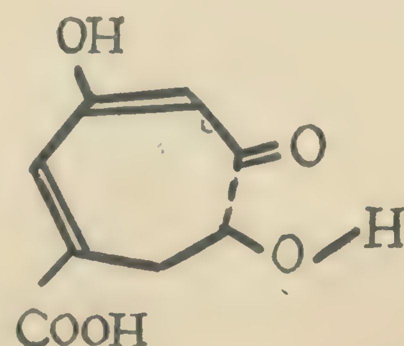
又 C_{10}，C_{15} 的 Azulene 類化物，與 Terpene, Sesquiterpene 有關連性。

a. Tropolone:

$C_7H_6O_2$；mp. 48°C。[4]

b. Stipitatic acid:

$C_8H_6O_5$；mp. 304°C (decomp.)；往往存在於 *Penicillium stipitatum* 之培養液中。[5]



1) 〔Ladenburg: Ber. **14**, 2043 (1881); Willstätter: Ber. **31**, 1544 (1898)；野副鐵男：化領增刊，**25**, 289 (1957)〕。
2) 〔Dauben: JACS, **73**, 876 (1951)〕。
3) 〔野副：藥學，**3**, 164 (1949); Pauson: Ch. Rv. **55**, 10 (1955)〕。
4) 〔Dewar: Na. **155**, 50 (1945); Knight: JACS **73**, 4136 (1951); Dewar: C.A. **39**, 2067 (1945)〕。
5) 〔Birkinshaw et al: Bio. J. **26**, 441 (1932); **36**, 242 (1942); Corbett et al: JCS, **147** (1952)〕。

〔附〕 紫杉 (*Taxus cuspidata*) 葉之成分

(1) **Taxinine** [1]

$C_{35}H_{42}O_9$, mp. 265～267°C.

(2) **O-Cinnamoyl-taxicin-1-triacetate** (1-Hydroxyl-taxinine)[2),3)]

$C_{35}H_{42}O_{10}$, mp. 235～237°C

(3) **Taxinine A** (5-Decinnamoyl-taxinine)[3]

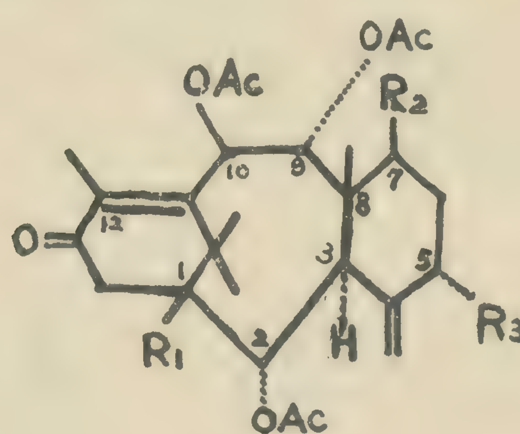
$C_{26}H_{36}O_9$, mp. 254～255°C

(4) **Taxinine B** (7β-Acetoxyl-tazinine)[3]

$C_{37}H_{44}O_{11}$, mp. 265～266°C

(5) **Taxinine H** (5-Acetoxyl-taxinine)[3]

$C_{28}H_{38}O_9$, mp. 166～167°C



(1) $R_1=R_2=H$, $R_3=O—in$

(2) $R_1=OH$, $R_2=H$, $R_3=O—cin$

(3) $R_1=R_2=H$, $R_3=OH$

(4) $R_1=H$, $R_2=OAc$, $R_3=O—cin$

(5) $R_1=R_2=H$, $R_3=OAc$

(6) **Taxinine E** (13-α-Acetoxyl-taxinine)[3]

$C_{37}H_{46}O_{10}$, mp. 231～232°C

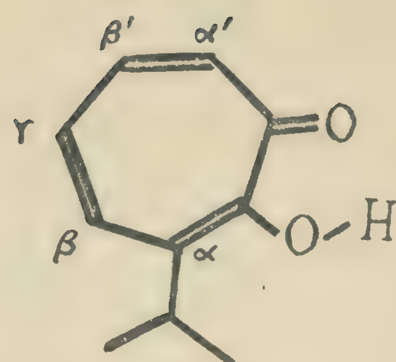
(7) **Taxinine J** (7β, 13α-Diacetoxyl-taxinine)[3]

$C_{39}H_{48}O_{12}$, mp. 249～251°C

---

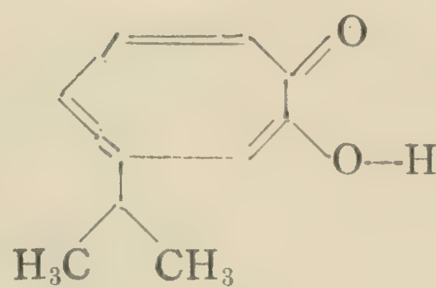
1) 〔K. Nakanishi et al: Chem. Comm., 98 (1966)〕。
2) 〔M. Dukes et al: Tetrahedron Letters, 4765 (1965)〕。
3) 〔姜，Woods, 中平、中西：日本化學會第20回年會講演要旨集 (Ⅲ), 630 (1967)〕。

c. α-側柏素　α-Thujaplicin:



$C_{10}H_{12}O_2$；mp. 34°C；往往與 γ-Thujaplicin 相伴；存在於歐洲產的側柏 *Thuja plicata* 的心材[1)]；*Thujopsis dolabrata* 之心材[2)]。

d. 檜木醇　Hinokitiol (β-Thujaplicin):



$C_{10}H_{12}O_2$；mp. 52.5°C；bp. 141°C。[3)]

存在於臺灣檜木 (*Chamaecyparis taiwanensis*)。[4)]

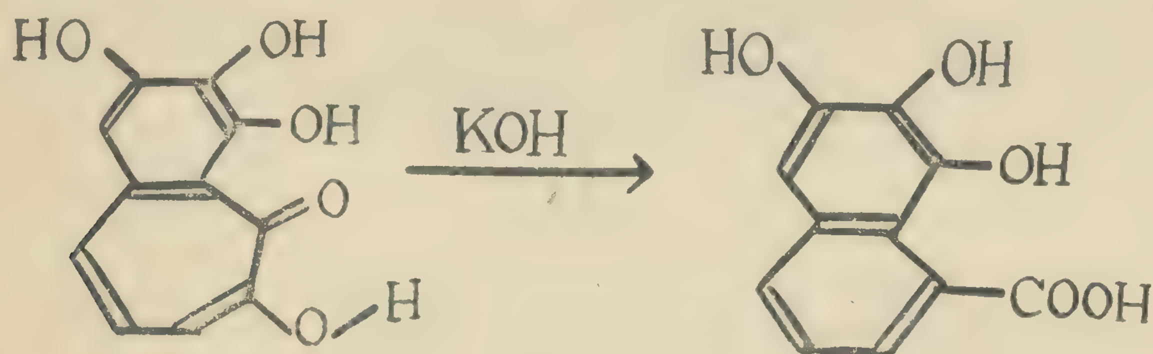
Thujopsis dolabrata 心材的精油成分。[5)]

Hinokitiol 對木材腐朽菌有强力抗菌性 (Fungicide)，對 Gram (+) 菌體及抗酸菌等亦然，近來可用於粗生藥的配劑。

e. 紫癜蟲瘻素　Purpurogallin:

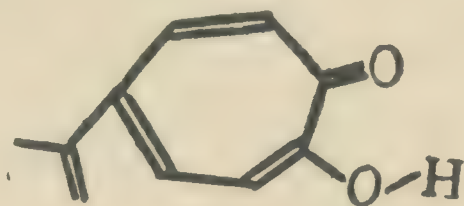
$C_{11}H_8O_5$；mp. 275°C；存在於 *Quercus pedunculata* 葉上的蟲瘻中 (Red pea gall) 的含二分子 Glucose 的配醣體 Dryophanthin ($C_{23}H_{28}O_{15}$) 中。[6)]

與 KOH 加熱則七員環崩解而產生 6,7,8-Trihydroxy-α-naphthoic acid (I)。



(I) 6,7,8-Trihydroxy-α-naphthoic acid.

f. β-羅漢柏素　β-Dolabrin:

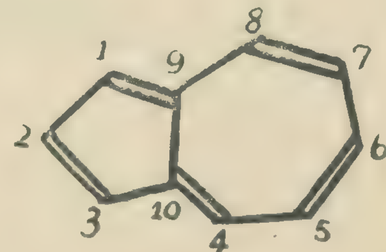


$C_{10}H_{10}O_2$；mp. 59°C；存在於 HIBA (*Thujopsis dolabrata, Cupressaceae*)。[7)]

2. 類藍香油萜
Azulenoids

其一般式爲 $C_{15}H_{18}$，是精油的高溫蒸餾的藍色成分之總稱。

以濃燐酸與精油振盪混溶，再加水析出將精油分離則得到 Azulenoid。



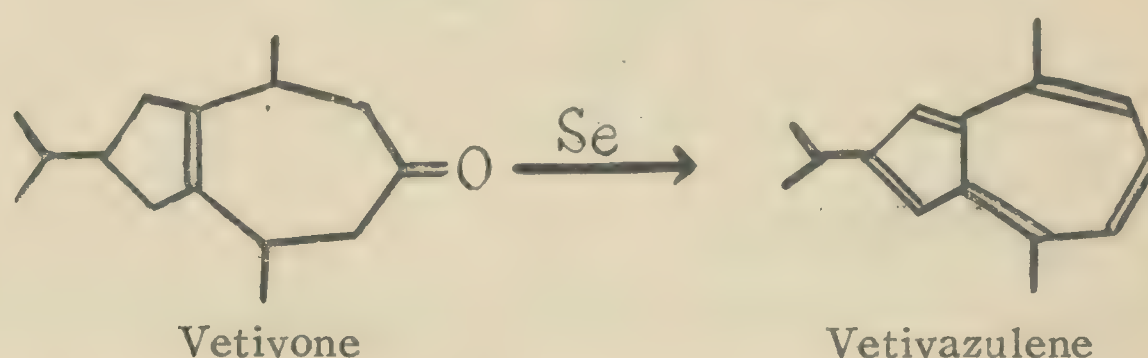
Azulene 是含有五個共用二重結合於 Cyclopenteno-cycloheptane 的有發色集團的化合物。含有 Azulene 母核的簡單 Azulene 物質稱爲 Az-

1) 〔Erdmenn: Na. **161**, 719 (1948); **164**, 316 (1949)〕;
2) 〔野副等：PJA. **27**, 15 (1951)〕。
3) 〔總說、野副：藥學，**3**, 174 (1949); Science Reports of Tohoku University **34**, 199 (1950)〕。
4) 〔野副：BCSJ **11**, 295 (1936)；藥誌，**64**, 181 (1944);藥學，**3**, 164 (1949); Sci. Rep. Tohoku Univ. **36**, 82 (1952)〕。
5) 〔野副：BCSJ **11**, 295 (1936)〕。
6) 〔Baltrop et al: JCS, 116 (1948)〕。
7) 〔Nozoe, Takase, Ogata: Chem. Ind. 1070 (1957)〕。

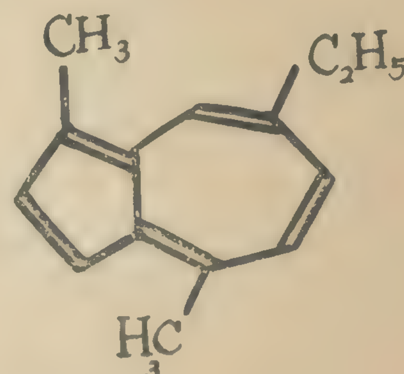
ulenoid。存在於天然精油及其他數種 Sesquiterpene 或 Sesquiterpenoid 的 Dehydrogenation 生成物，可由人工製得。[1]

(1) **Vetivazulene** (4,8-Dimethyl-2-isopropyl-azulene):

$C_{15}H_{18}$；mp. 33°C；bp. 140°～180°C；存在於 Vetiver oil (*Vetiveria zizanioides*)，是其中的高溫蒸餾成分的 Vetivone ($C_{15}H_{22}O$) 與硒 (Se) 乾餾後的產物。[2]



(2) **洋甘菊油薁 Chamazulene**(1,4-Dimethyl-7-ethyl-azulene):



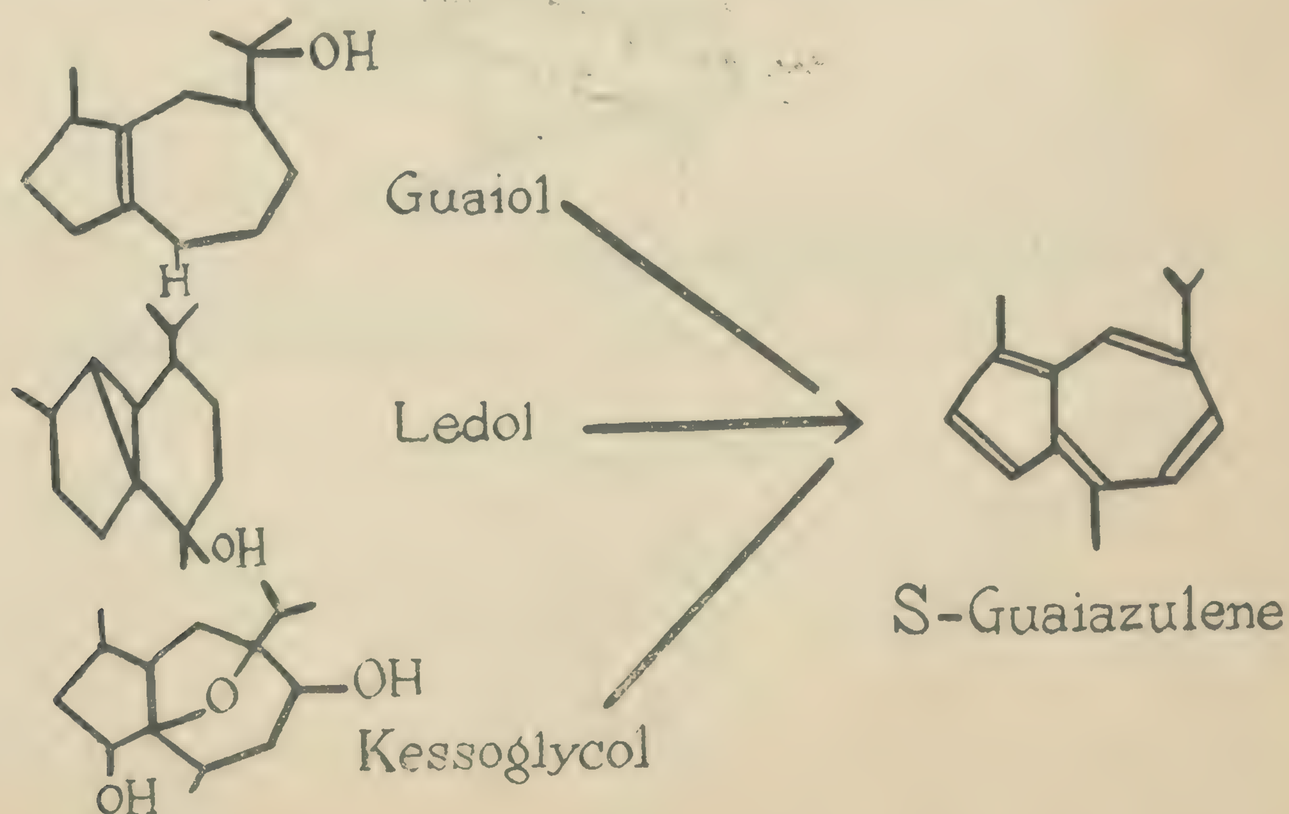
$C_{14}H_{16}$；青色油；存在於 *Matricaria chamomilla* (*Compositae*) 之花的精油中佔 5～15%。[3] *Artemisia absorescens* 之Lactone 成分 ($C_{15}H_{20}O_3$，mp. 145°C) 經硫加熱後 Dehydrogenation 而得到。[4]

(3) **癒創木藍香油薁 S-Guaiazulene** (1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulene):

$C_{15}H_{18}$；mp. 31.5°C；b_{12}168°C；b_{17}176°C。[5]

存在於阿根廷之癒瘡木 *Bulnesia sarmienti* 中。

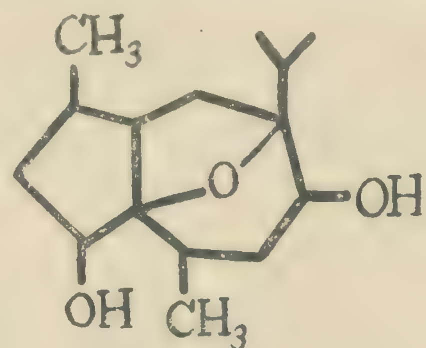
Michelia champaca 心材之精油成分 Guaiol ($C_{15}H_{26}O$，mp. 91°C，bp. 288°C)，*Ledum palustre* 之精油成分 Ledol ($C_{15}H_{24}O$) 及 *Valeriana officinalis* var. *latifolia* 之精油成分 Kessoglycol ($C_{15}H_{26}O_3$) 等與硫加熱皆可得到 S-Guaiazulene。



1) 〔Gordon: Ch. Rv. **50**, 127 (1952); Plattner: Helv. **32**, 1100 (1949); **33**, 1663 (1950)〕。
2) 〔Pfau: Helv. **19**, 858 (1936); **22**, 202, 640 (1939); **23**, 768 (1940); Coates: JCS, 559 (1942)〕。
3) 〔武田：藥誌，**74**, 700 (1954); A.Meisels, A.Weizmann: JACS **75**, 3865 (1953)〕。
4) 〔A.Meisels, A.Weizmann: JACS **75**, 3865 (1953)〕。
5) 〔Ruzicka: Helv. **14** 1104 (1931); Plattner: Helv. **23**, 897 (1940); **32**, 2137 (1949)〕。

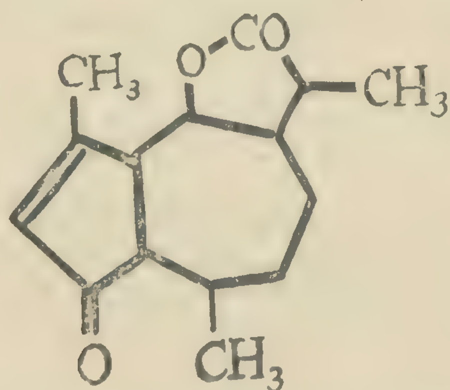
(4) 吉草油醇　Kessoglycol:

$C_{15}H_{26}O_3$；mp. 128°C；mp. 59°C (H_2O)；bp. 141°C；〔α〕$_D$－44.72° (EtOH)；針狀結晶。存在於吉草油 (*Valeriana officinalis* var. *latifolia* 根之精油)。[1]



(5) 鶴虱內酯　Carpesia-lactone:

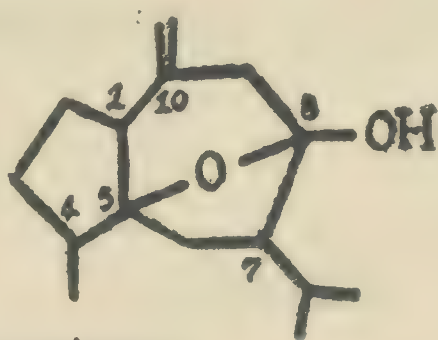
$C_{15}H_{20}O_3$；bp. 195°C；〔α〕$_D^{12}$＋140.71° (EtOH)。存在於鶴虱 (*Carpesium abrotanoides* 之種子)。[2]



3. 藍香油萜型倍半萜類　Azulene type Sesquiterpene group

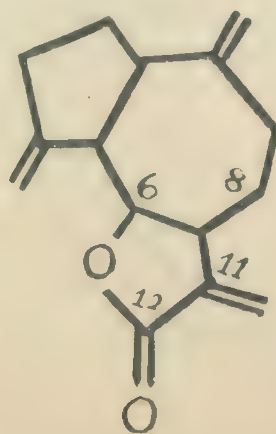
1 莪蒁醇　Curcumol:

$C_{15}H_{24}O_2$；mp. 142°C；存在於莪蒁 *Curcuma zedoaria* (*Zingiberaceae*)。[3]



(2) 廣木香內酯　Dehydrocostus-lactone:

$C_{15}H_{18}O_2$；mp. 61.5°C；〔α〕$_D$－19.8° (C＝8.9)。存在於廣木香 *Sausurea lappa* (*Compositae*)。[4]

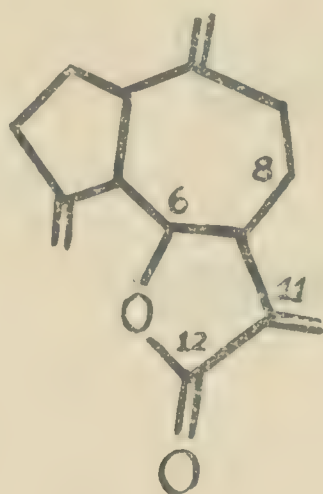


---

1) 〔朝比奈：藥誌，**49**，135 (1929)；金岡：藥誌，**61**，6，89，123 (1941)；浮田：藥誌，**64**，285 (1944)〕。
2) 〔刈米、內藤：藥誌，**75**，39 (1955)；內藤：藥誌，**75**，93，325 (1955)〕。
3) 〔H. Hikino, K. Meguro, Y. Sakurai, T. Takemoto: Chem. Pharm. Bull. **14**, 1241 (1966)〕。
4) 〔曳野，目黑、草野、竹本：藥誌，**87**，70 (1967)；Hikino, Meguro. Kusano, Takemoto: Chem. Pharm. Bull. **12**, 632 (1964)〕。

(3) 川木香內酯 Mokko lactone:

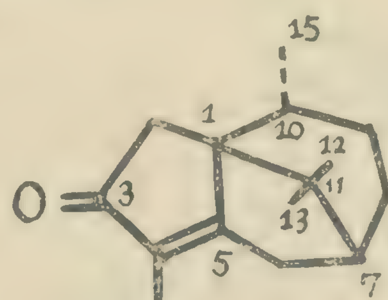
$C_{15}H_{20}O_2$; mp. 37°C ; 〔α〕D+18.2 (C=4.4) ; 柱狀無色結晶 。存在於川木香 ***Helenium roseum*** 。[1]



(4) 香附酮 Cyperotundone:

$C_{15}H_{22}O$; mp. 47.5°C ; 〔α〕D+40.4° (C=3.2)。

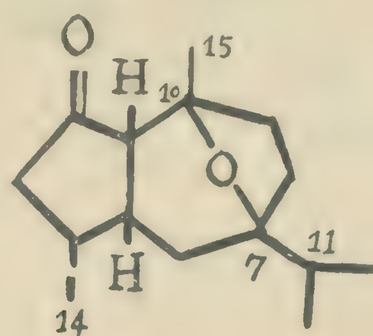
存在於香附子 Nutgrass (*Cyperus rotundus*)。[2]



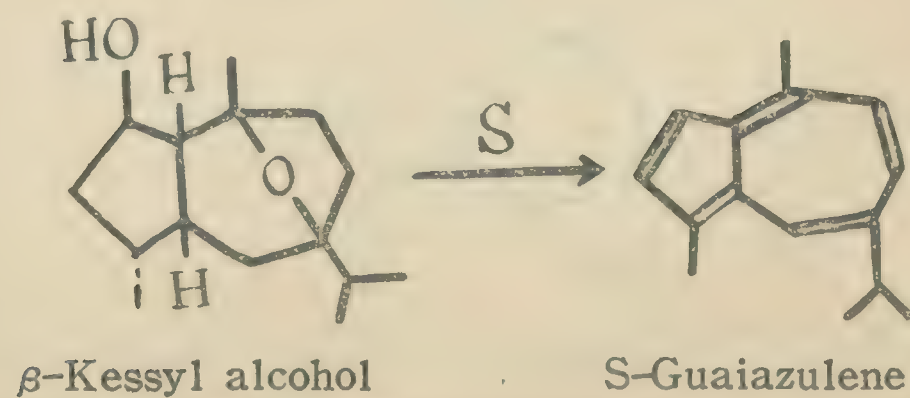
※ 纈草根之精油成分：[3] (1—3)

1. β-纈草酮 β-Kessyl ketone:

$C_{15}H_{24}O_2$; mp. 110°C ; 〔α〕D−18.2 (C=5.0) ; 無色針晶 ; 存在於 ***Valeriana officinalis*** var. ***latifolia*** 之根。



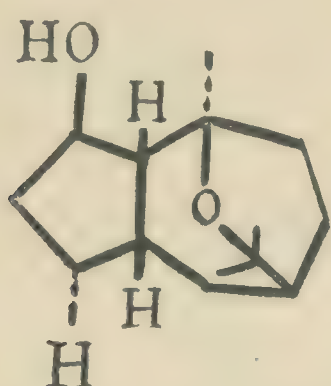
2. β-纈草醇 β-Kessyl alcohol:



β-Kessyl alcohol S-Guaiazulene

1) 〔曳野、目黑、草野、竹本：藥誌，87, 70 (1967); H. Hikino, K. Meguro, G. Kusano, T. Takemoro: Chem. Pharm. Bull. 12, 632 (1964)〕。
2) 〔H. Hikino, K. Aota, T. Takemoto: Chem. Pharm. Bull. 14, 890 (1966)〕。
3) 〔Hikino, Takeshita, Takemoto, Ito: Chem. Pharm. Bull. 15, 485 (1967)〕。

3. α-纈草醇　α-Kessyl alcohol:[1]



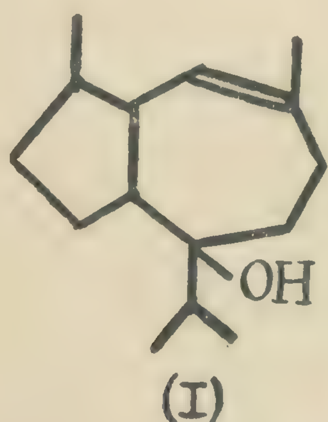
α-Kessyl alcohol

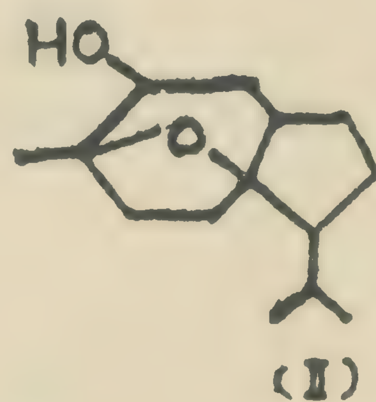
※　胡蘿蔔（Daucus carota）之精油成分

胡蘿蔔醇(I)　Carotol（I）[2]

$C_{15}H_{26}O$。

胡蘿蔔醇(II)　Daucol（II）[3]

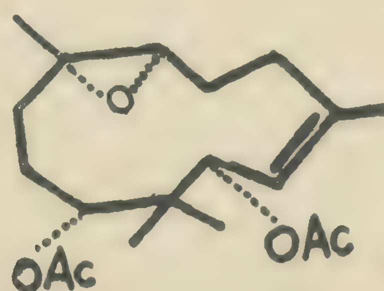




※　小竊衣（*Torillis scabra* DC.）種子之成分

(1) Caucalol diacetate[4),5)]

$C_{19}H_{30}O_5$, mp. 121～122°C。

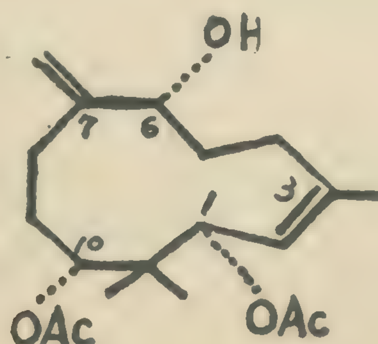


(2) 10-Epicaucalol diacetate

$C_{19}H_{30}O_5$, mp. 165°C。

(3) Caucalol M[5)]

$C_{19}H_{30}O_5$, mp. 124～125°C。



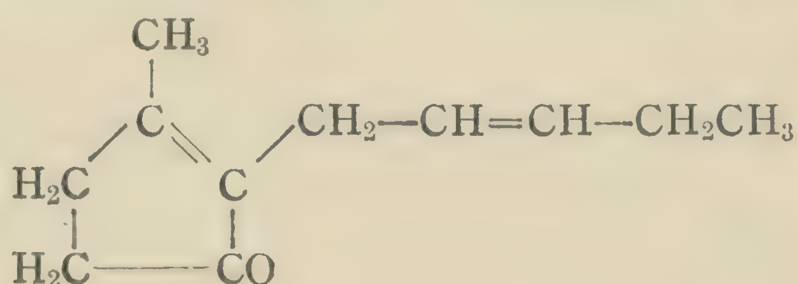
1) 〔Ito, Kodama, Nozoe, Hikino, Takeshita, Takemoto: Tetrahedron Letters, No. 26, 1787 (1963)〕。
2) 〔Sorm. Urbanek: Chem. Com. **13**, 49, 420 (1948)〕。
3) 〔Herout et al: Chem. and Ind. **1960**, 622〕。
4) 〔S. Sasaki, Y. Itagaki, H. Moriyama, K. Nakanish: Tetrahedron Letters, 623 (1966)〕。
5) 〔K. Nakanishi. H.C. Chiang: 20th Ann. Meeting Chem. Soc., Japan (1967)〕。

第三十一章 大 環 狀 酮
Large Ring Ketones

動植物成分中，往往因脂肪酸脫水而閉環產生大環狀酮。

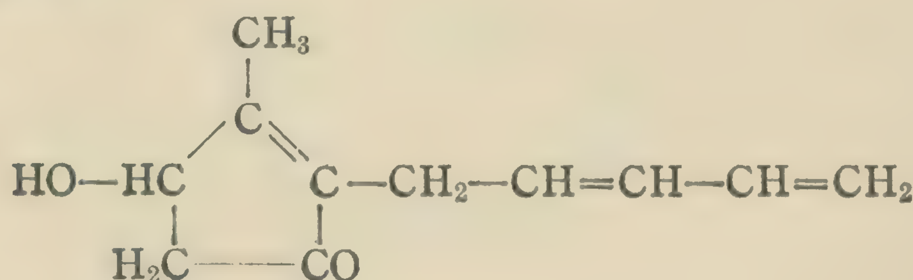
1. 素馨酮 Jasmone:

$C_{11}H_{16}O$；bp. 110°C；存在於 Jasmine oil (*Jasminum grandiflorum*) 中佔約 3 %。



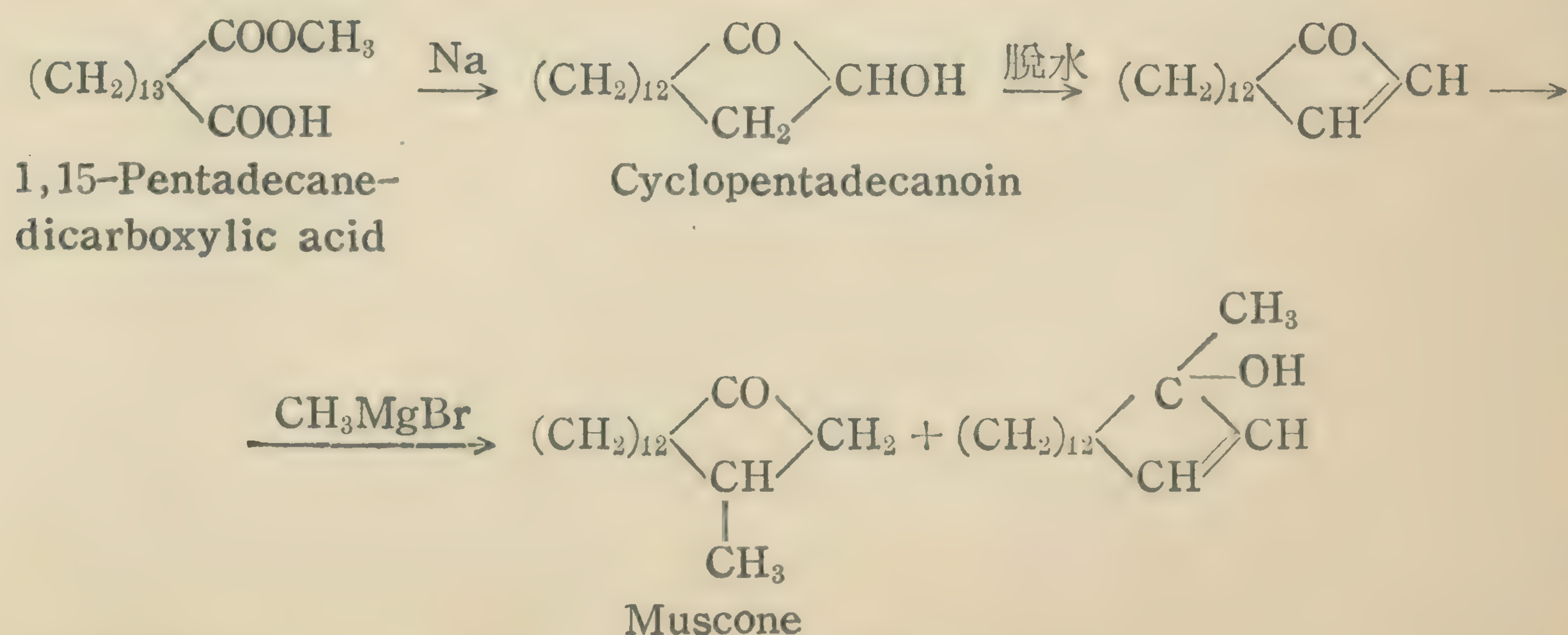
2. 除蟲菊酮 Pyrethrolone:

$C_{11}H_{16}O_2$；bp. 112°C (0.1mm.)；存在於除蟲菊 Pyrethrum flowers (*Chrysanthemum cinerariaefolium*) 之殺蟲成分。[1]



3. 麝香酮 Muscone:

$C_{16}H_{30}O$；bp. 143°C (2mm.)；存在於麝香中含量約 1.2 %，是麝香的芳香成分。發現者爲 Walbaum[2]，其構造式爲 Ruzicka 所決定。其合成，可由 Stoll 之 Acyloin (α-Hydroxyketone) method。[3]



Muscone 爲保存劑，人造花精油調和用的基劑，重要香料。

---

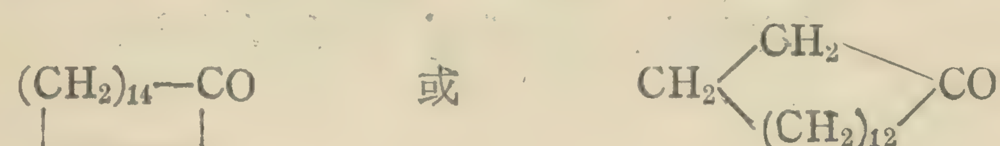
1) [H. Staudinger, L. Ruzicka: Helv. **7**, 177, 201 (1924); L. Forge, S. B. Soclonay: JACS **69**, 2932 (1947)]。

2) [Walbaum: J. pr. (2) **73**, 488 (1906); Ruzicka: Helv. **9**, 715, 1008 (1926)]

3) [Stoll: Helv. **31**, 554, 1435 (1948)]。

4. Exoltone (Nor-muscone):

$C_{15}H_{28}O$; mp. 63°C ; bp. 120°C/0.3 ; 比 Muscone 之香氣更强的結晶 。存在於美國產 Musk rat (*Ondatra zibethicus rivalicius*) 之體腺中。被 Ruzicka 等人合成成功。[1]



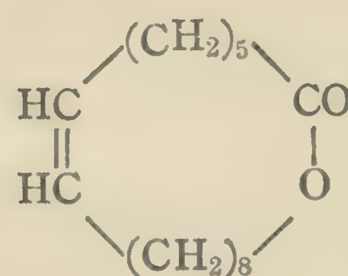
5. 靈貓香酮 Musk rat Civetone:

mp. 32°C ; bp. 145°C (0.5mm.) ; 存在於非洲，印度產的 *Viverra* 屬之各種麝香貓 Civet cat 之腺分泌物 (Civet 靈貓香) 之香味成分，爲高級香料用保存劑。被 Stoll 合成成功，[2]與油酸 (Oleic acid) 有密切關係。



6. Ambrettolide (16-Hydroxy-7-hexadecenoic acid lactone): (前述)

存在於 Ambrette seed (*Hibiscus abelmoschus*)。是强烈的麝香味之粘稠液體中。被 Ruzicka 合成成功 [1]。



由以上各物，是碳數 C_{15} 及 C_{17} 的安定的環狀化合物，其環甚大，稱爲 Large ring Ketone ，在香料價値上，與 C_{15} 及 C_{17} 的 Large ring Lactone 相同 (例如 Ambrettolid) 的麝香香氣之化物。

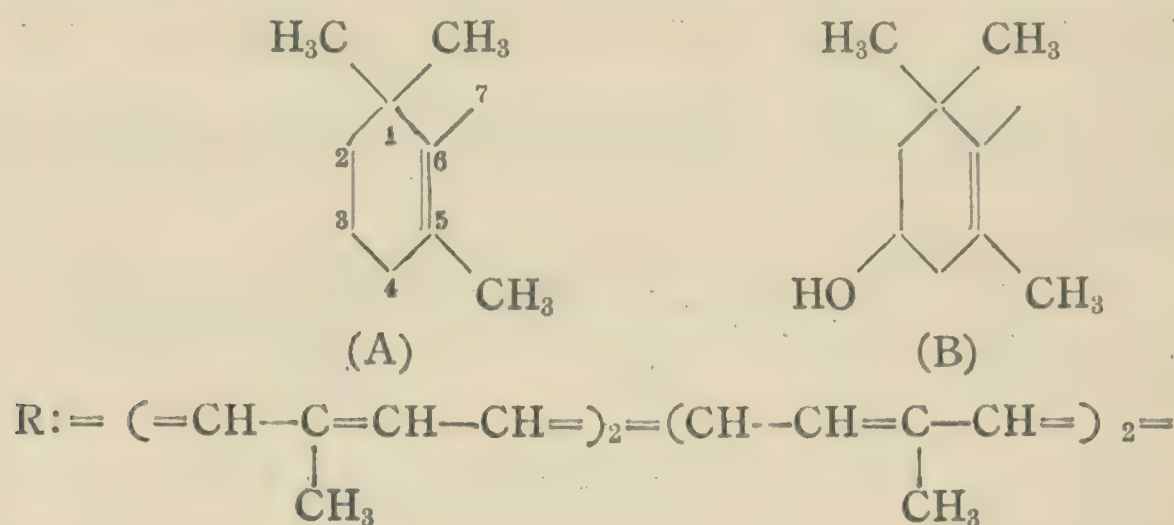
1) 〔Ruzicka: Helv. **9**, 260 (1926), Ziegler: A. **504**, 122 (1933)〕。
2) 〔Stoll: Helv **31**, 543 (1948〕。

第三十二章　類胡蘿蔔素
Carotenoids

Carotenoid 是紅蘿蔔 (*Daucus carota*) 的植物色素，以 Carotene 爲代表；由八單位的 Isoprene (Tetraterpene) 所構成，其多數的共軛二重結合是其發色的原因。

五十年前，Willstätter 氏決定其分子式，並利用接觸還原，吸收了十一個分子的氫，產生無色 Paraffin 狀的 Perhydrocarotene ($C_{30}H_{78}$)，近似 Aliphatic Compound。[1]

Carotenoid 大部份爲左右對稱形，其兩端各有一個由二單位 Isoprene 所構成的碳數六員環，中間部份則爲四單位的 Isoprene 所連成；兩端的六員環如下所示通常爲二種形態 (A.B)，且其中間的鏈鎖狀部份常以R表之，R有雙重結合很多，通常爲 *trans* type。



※ 所　在：

Carotenoid 常在於植物的葉中，又如番茄、西瓜、辣椒、柿等的果實，蒲公英的黃色花冠，玉蜀黍的種子，蘿蔔的根等。

※ 溶解性：

易溶於 Chloroform, Benzene, Acetone, Carbon disulfide；不溶於 Water。

羥系 Carotene可溶於 Petr. ether, Hexane, Ether；不溶於 Methanol, Ethanol。但是含有 Oxygen 的 Xanthophyll 類，因循氧數的增加，反而難溶於 Petr. ether，可溶於 Alcohol。

※ 呈色反應：

共軛二重結合的存在，能爲濃硫酸所作用產生藍色反應。

1. 羥　型
Carotenoid hydrocarbons

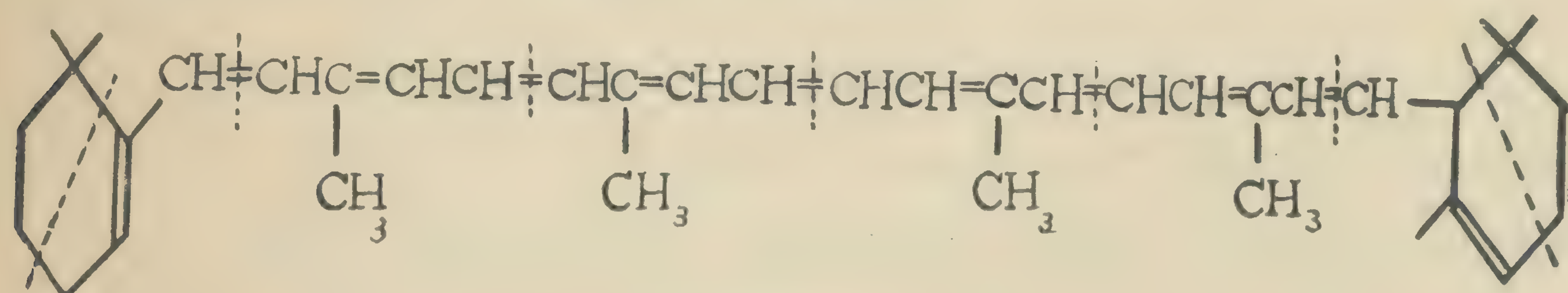
(1) 胡蘿蔔色素 Carotene:

---

1) 〔Willstätter: JACS 8, 355 (1907)〕。

$C_{40}H_{56}$；mp. 188°C (α-form)；mp. 183°C (β-form)；mp. 173°C (γ-form)；暗紅色板晶；存在於 *Daucus carota* 之根[1]。*Citrus* 之果皮，檬果 Mango (*Mangifera indica*), Palm oil (*Elaeis guineense*) 中佔0.06%。

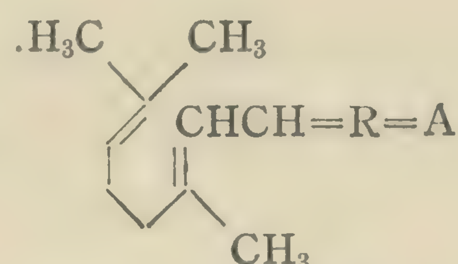
α,β,γ 三種異構物往往共存，而以 β-form 爲最多。



α-Carotene,

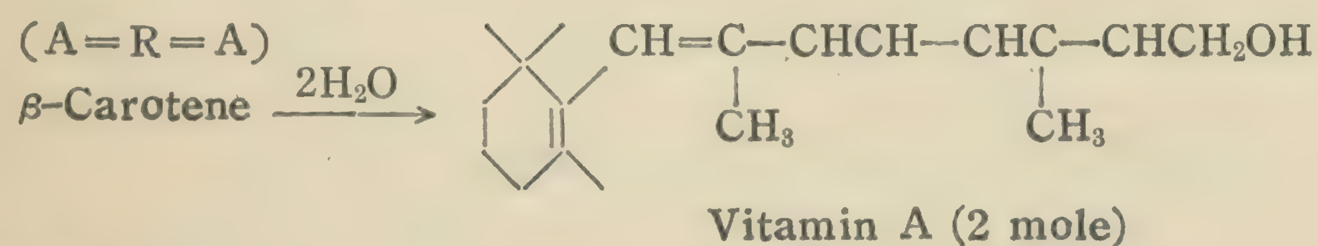
A＝R＝A

β-Carotene



γ-Carotene

Carotene 氧化生成物爲 β-Ionone (A＝CH－$COCH_3$)；於動物體內，在分子的中央部份加水切斷，則由二分子的 β-Carotene，或各一分子的α及 β-Carotene 結合成 Vitamin A, 因此，Carotene 爲 Provitamin A。

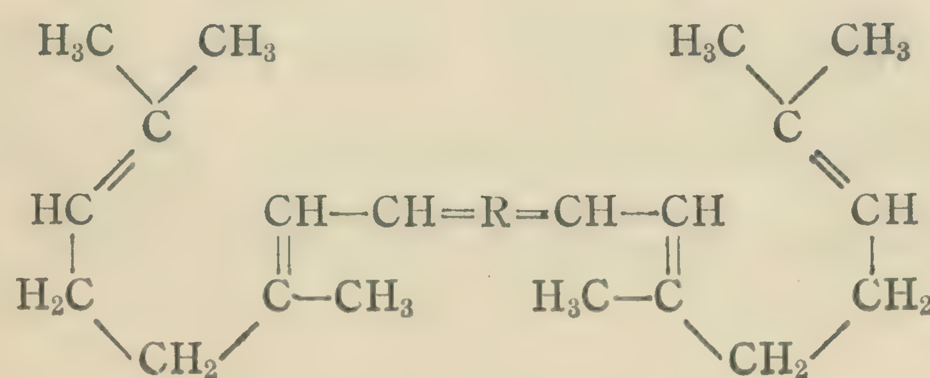


Vitamin A (2 mole)

(2) 番茄紅素 Lycopene:

$C_{40}H_{56}$；mp. 175°C；褐紅色結晶。

存在於番茄 *Lycospersicum esculentum*, Water melon (*Cucumis citrullus*), 柿，杏等之果肉中。



2. 醇 型

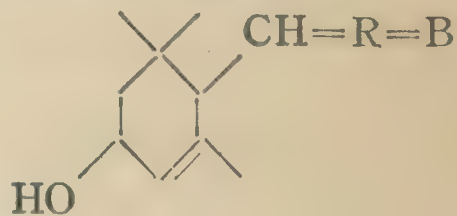
Carotenoid alcohols

(1) Lutein:

$C_{40}H_{56}O_2$ ； mp. 193°C ； 黃色柱晶；葉中所含的 Carotenoid 爲黃色者，稱爲黃色素

1) 〔Karrer: Helv. 16, 641 (1933)〕。

Xanthophyll；以 Lutein 爲主成分的數種 Carotenoid 之混合物，大部份含於乾燥葉中，及其他如白鼓釘（白花蒲公英）*Taraxacum albidum* 之花冠。

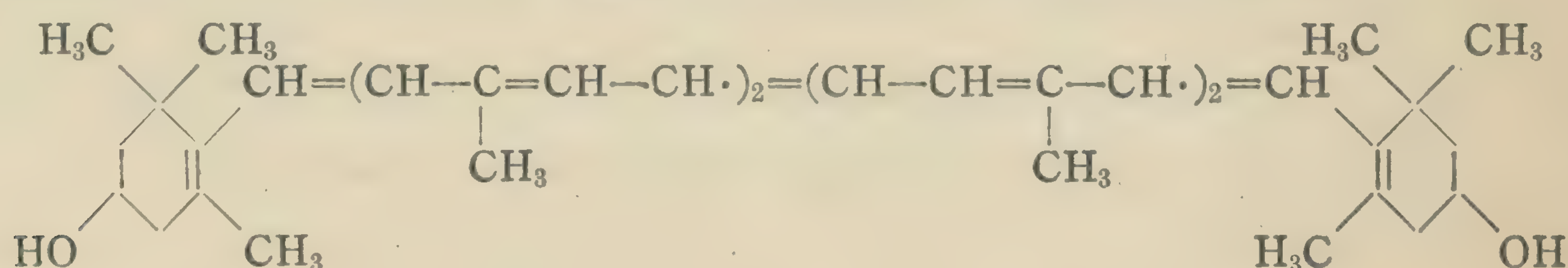


又 Dipalmitate 之 **Helenien** (mp. 92°C) 爲菊芋 ***Helenium autumnale*** 之黃花中的黃色素。[1]

(2) 玉米黃素 Zeaxanthin:

$C_{40}H_{50}O_2$；mp. 99°C；橙紅色結晶；存在於玉蜀黍 *Zea mays* 之種子，柿、辣椒之果皮，枸杞之果實 *Lycium chinense* 中。

又 Dipalmitate 之 Physalien 爲酸漿 *Physalis franchetii* 之成分。[2]

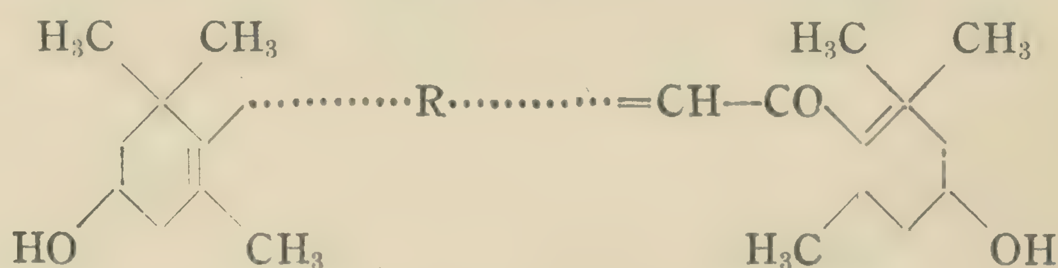


3. 酮型及醛型

Carotenoid containing ketones and aldehydes

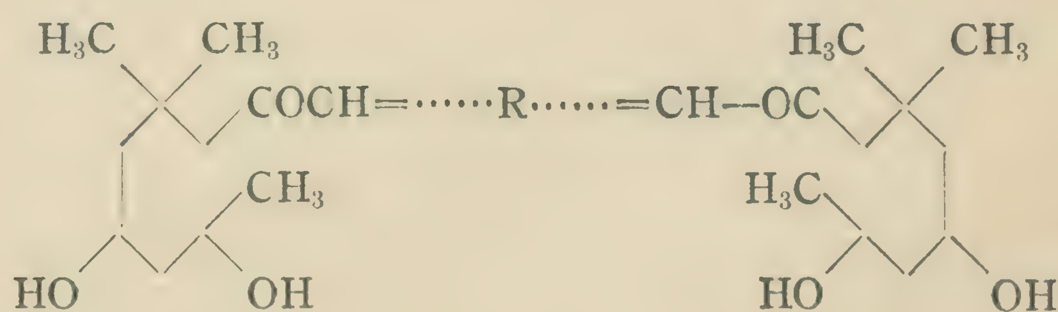
(1) 辣椒黃素 Capsanthin:

$C_{40}H_{58}O_3$；mp. 176°C；$[\alpha]_D-70°$；紅色針晶；存在於辣椒 *Capsicum annuum* 之果皮中。



(2) Fucoxanthin:

$C_{40}H_{56}O_6$；mp. 165°C；$[\alpha]_D+72.5°C$；紅褐色柱晶；存在於 *Fucus* 及其他之褐藻類中，與 β-Carotene 共存。



4. 酸 型

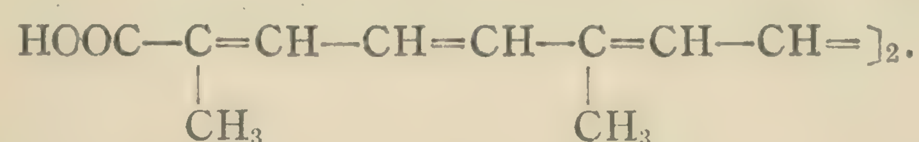
Carotenoid carboxylic acids

(1) 藏紅酸 Crocetin:

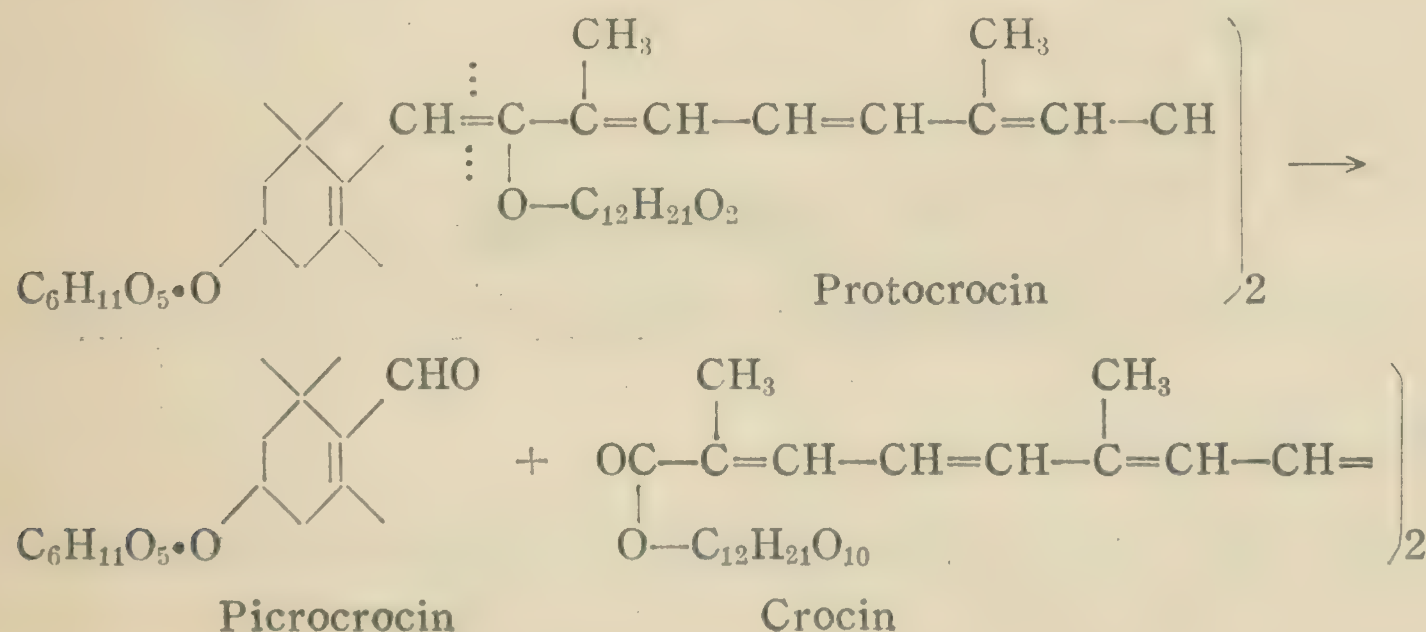
1) 〔化實 II, **11**, 11, 13 (1941)〕。
2) 〔Kuhn: Helv. **12**, 499 (1929); Ber. **63**, 1489 (1930); 原岡、高野、堀野：藥學研究, **30**, 58 (1958)〕。

$C_{20}H_{24}O_4$；mp. 273°C (*trans*)；mp. 285°C (*cis*)；紅色板晶；存在於 Saffron (*Crocus sativus*) 柱頭中之 Digentiobiose-ester〔**Crocin**, $C_{44}H_{64}O_{24}$，褐色針晶，mp. 186°C (decomp.). Dimethyl ester〔γ-**Crocetin**, $C_{22}H_{28}O_4$；mp. 222.5°C)〕, Monomethyl ester〔β-**Crocetin**, $C_{21}H_{26}O_4$，mp. 218°C〕中。往往與 Carotene, Lycopene, Zeaxanthin 等共存。

亦存在於 *Crocus aureus*, *Verbascum thapsus* 之花被，山梔子 *Gardenia florida* var. *grandiflora* 之果肉中。



Kuhn, Winterstein 等學者推測：Saffron 中含有 Picrocrocin 與 Crocin 結合成的 Protocrocin (Dihydroxy-zeaxanthin, $C_{40}H_{56}O_4$，之 Glucoside-gentibioside)，故當 Protocrocin 被氧化切斷後，生成 Crocin 及 Saffron 的苦味質 Picrocrocin。[1]



(2) 臙脂素 Bixin:

$C_{25}H_{30}O_4$；mp. 198°C；紅紫色板晶。

存在於臙脂樹 *Bixa orellana* 之果實中所含紅色的果泥之色素。

果泥紛與 Annatto 往往被應用爲 Butter 及 Cheese 的着色料。



〔Kuhn, Winterstein: Ber. 67, 344 (1934)〕。

第三十三章 類 三 萜[1]
Triterpenoids

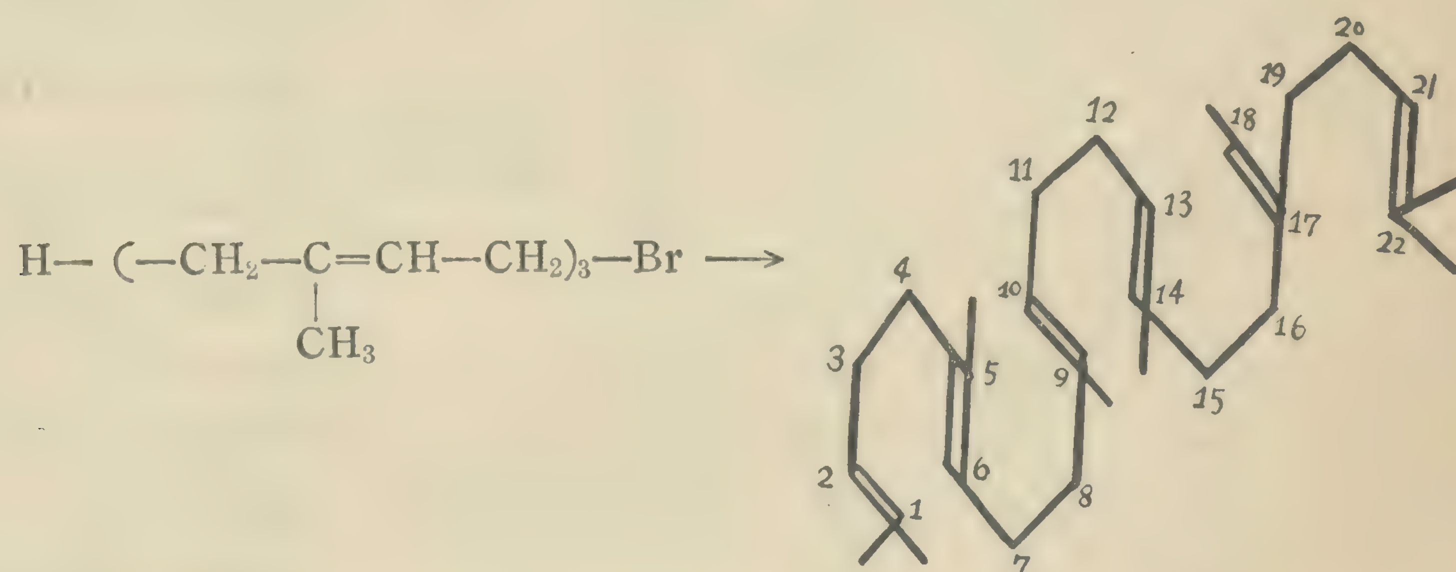
Triterpenoid 是三分子的 Terpene 結合而成的，也就是六單位 Isoprene 所成含 $C_{30}H_{48}$ 爲基本骨架的化合物，富 Picene nucleus。大部含 C_{21} = −OH (Hydroxyl group) 的爲 Triterpene alcohol，含 C_{17} = −COOH (Carboxyl group) 的爲 Tritepene carboxylic acid。

Triterpenoid 廣佈於植物界中呈遊離狀或與醣類結合成 Saponin 狀存在；呈 Saponin 態的 Triterpene alcohol 稱爲 Sapogenin。

植物的革質葉中往往含有 Triterpenoid，故爲 Cuticle 的實質部份之一。[2]

Triterpene 碳化水素，辻本氏於鮫肝油中發現 Squalene〔$C_{30}H_{50}$，H−(CH_2−CCH_3=CH CH$)_3$−〕。[3]

有關 Acyclic compound 之合成，爲 Karrer, Helfenstein 等氏利用 Farnesylbromide 研究成功。[4]



屬於 Triterpenoid 的植物成分中，第二個碳原子處有 Hydroxyl group (−OH) 者，往往與醣結合成 Saponin；有 Carboxyl group (−COOH) 者 (Oleanolic acid, Glycyrrhetic acid, Ursolic acid etc) 叫做酸性 Sapogenin；不含 Carboxyl group 者 (如 β-Amyrin etc)，通稱爲 Sapogenol。

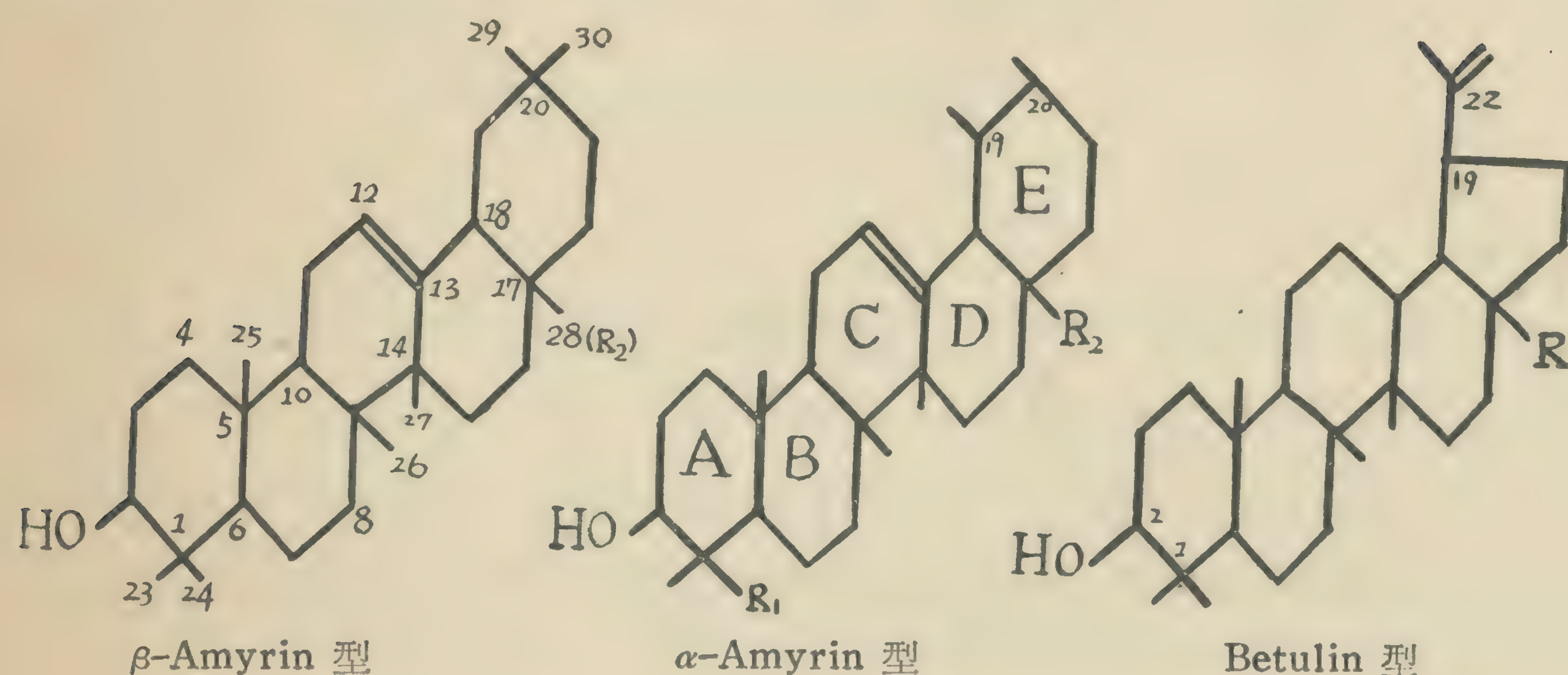
※ 呈色反應：

通常利用 Liebermann Burchard test，將試料的氯仿抽取液先後滴加 Acetic anhydride 及 conc. H_2SO_4 各一滴，有紅色到紫色迄汚綠色的呈色反應者爲含有 Tritepenoid 的表示。

1) 〔Steiner, Holtzem: P.T. III, 58 (1955); 橋本：藥研 **22**, 184, 340 (1950); **26**, 521 (1954)〕。
2) 〔刈米、橋本：植研，**24**, 53 (1949); 藥誌，**69**, 313 (1949); **70**, 727 (1950)〕。
3) 〔辻本：JIEC **8**, 889 (1916); **12**, 63 (1926)〕。
4) 〔Karrer, Helfenstein: Helv, **14**, 78 (1931)〕。

※ 分類：

植物界中所有 Triterpenoid 之構造已知者，有下列三大羣：



β-Amyrin 型　　α-Amyrin 型　　Betulin 型

1. β-香樹脂酸類

β-Amyrin group

Sapogenin	分子式	mp.	R_1	R_2	其　他	含　有　植　物
β-Amyrin	$C_{30}H_{50}O$	197°C	CH_3	CH_3		Manila elemi[1)]，桑白皮
α-Boswellic acid	$C_{30}H_{48}O_3$	289	COOH	CH_3		*Boswellia carterii* (乳香)
Glycyrrhetic acid	$C_{30}H_{46}O_4$	300	CH_3	CH_3	COOH(29) O(11)	甘草[2)]
Gypsogenin	$C_{30}H_{46}O_4$	274	CHO	COOH		*Saponaria officinalis*[3)]
Hederagenin	$C_{30}H_{48}O_4$	334	CH_2OH	COOH		*Hedera rhombea*[4)] 常春藤
Oleanolic acid	$C_{30}H_{48}O_3$	310	CH_3	COOH		Oleav. 常歸、丁香、[5)]牛膝[6)]
Quillaic acid	$C_{30}H_{46}O_5$	293	CHO	COOH		*Quillaja saponaria*[7)]
Siaresinolic acid	$C_{30}H_{48}O_4$	292	CH_3	COOH	OH(19)	泰國產安息香[8)]
Sumaresinolic acid	$C_{30}H_{48}O_4$	299	CH_3	COOH	OH(7)	Sumatra 安息香[9)]
Sophoradiol	$C_{30}H_{50}O_2$	226	CH_3	CH_3	OH(22)	*Sophora japonica* (槐花)[10)]

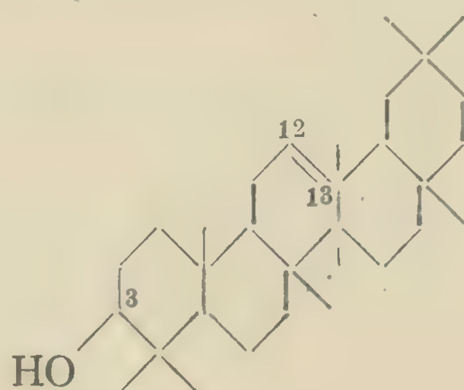
※ 文獻：

1. Vesterberg: Ber. **20**, 1242; Ruzicka: Helv. **15**, 482 (1932); **20**, 791 (1937); **22**, 758 (1939); **27**, 1502 (1944); 塚本：藥誌 **68**, 287 (1948); 酒平：農化，**18**, 524 (1942); Spring: JCS **1934**, 650, 1859, **1937**, 249。
2. Ruzicka et al: Helv. **26**, 2283 (1949); Jeger et al: Helv. **31**, 157 (1948); 刈米：藥誌，**57**, 166 (1937); 武田：藥誌，**58**, 731 (1938)。
3. Ruzicka et al: Helv. **21**, 83 (1938)。
4. 桑田，松川：藥誌，**54**, 13 (1934); Ruzicka et al: Helv. **27**, 1185 (1944)。
5. 刈米，松島：藥誌，**47**, 902 (1926); **49**, 702 (1928); Ruzicka et al: Helv. **15**, 431, 1946 (1932); **17**, 442 (1934); **20**, 568 (1937); **21**, 312 (1938); Ruzicka et al: Helv. **29**, 210 (1940); Jeger: Helv. **31**, 157 (1948)。
6. 佐佐木：倉敷中央病院年報，**7**, 137 (1932); **8**, 361 (1933)。

7. Kon: JCS, **1939**, 1130; **1940**, 612, 1336, 1469。
8. Ruzicka et al: Helv. **26**, 1218 (1943); Jeger et al: Helv. **31**, 493 (1948)。
9. Ruzicka et al: Helv. **31**, 1205 (1948)。
10. Takahashi et al: 藥誌, **80**, 698 (1960)。

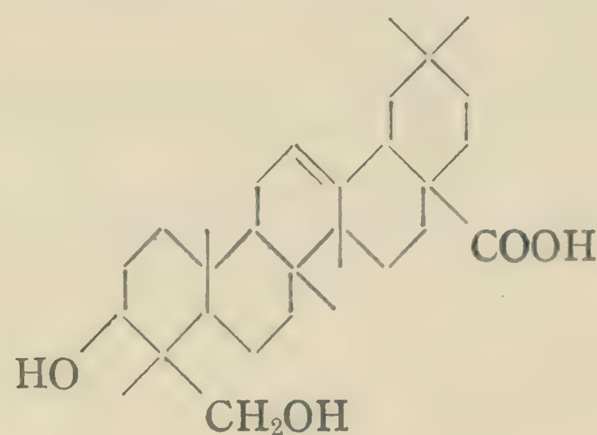
(1) β-香樹脂醇 β-Amyrin ($\Delta^{12,13}$-2-Hydroxy-oleanen; Olean-12-en-3β-ol):

$C_{30}H_{50}O$；mp. 197°C；針狀結晶。存在於 Manila-elemi (*Canarium luzonicum*樹脂) 中，*Amyris elemifera* (*Rutaceae*) 之樹脂中佔20%。[1]



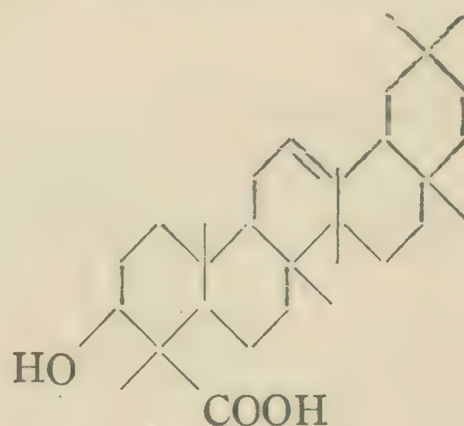
(2) 常春藤苷 Hederagenin:

$C_{30}H_{48}O_4$；mp. 334°C；存在於 *Hedera helix, Hedera japonica* 及其他 *Araliaceae* 之 *Hedera* 屬中之 Saponin，無患樹 *Sapindus Mukurossi* 中亦含有 Hederagenin。[2]



(3) α-乳香酸 α-Boswellic acid〔$\Delta^{12,13}$-2(*epi*)-Hydroxy-oleanen-24 acid〕:

存在於乳香 *Boswelia carterii* 中，遊離態或呈 Acetate 存在。



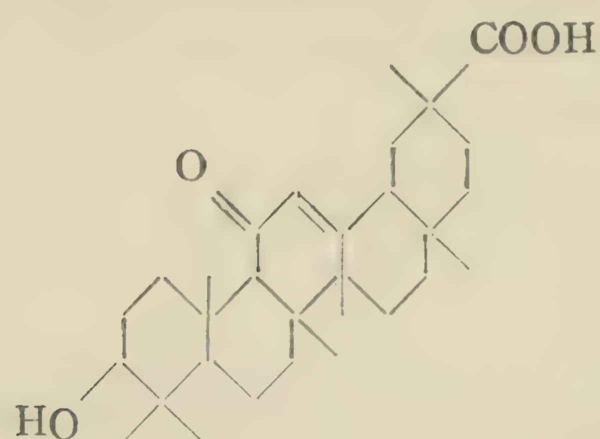
(4) 甘草酸 Glycyrrhetic acid:

$C_{30}H_{46}O_4$；存在於甘草 (*Glycyrrhiza glabra*) 的甘味成分 Glycyrrhizin ($C_{46}H_{66}O_{18}$), Diglucuronid) 中。[3]

---

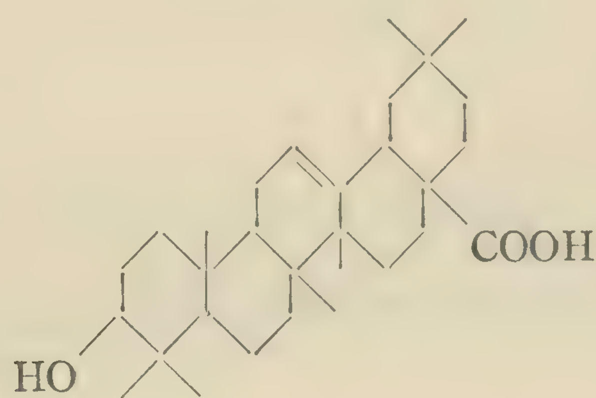
1) 〔Barton: JCS, **1952**, 78; Klyne: JCS, **1952**, 2916〕。
2) 〔Winterstein: ZPC. 199, 37 (1931); 朝比奈：藥誌，**36**, 1303 (1916); 北里、曾根：Acta. Ph. **6**, 179 (1932)〕。
3) 〔Ruzicka et al: Helv. **19**, 1402 (1936)〕。

Glycyrrhizin = Glycyrrhetic acid + 2 Glucuronic acid.



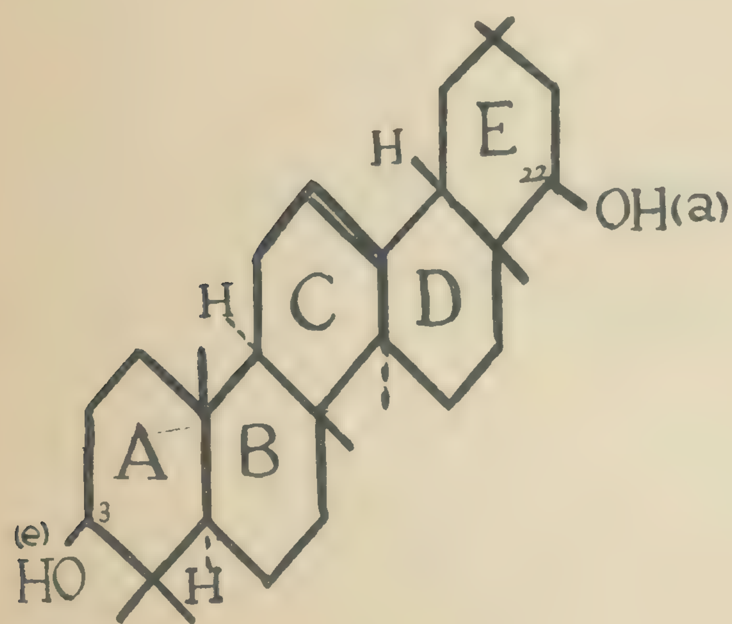
(5) **Oleanolic acid** (Caryopyhllin):

$C_{30}H_{48}O_3$; mp. 310°C ; $[\alpha]_D^{20}$+83.3 ($CHCl_3$)；存在於 *Olea europaea* 之葉及果實， *Viscum album* 之全草，丁香 *Eugenia caryophyllata* 蕾中佔 1 %，當藥 *Swertia japonica* 全草[1]，竹節人參 *Panax japonicus*[2]，*Paederia chinensis*[3]；*Fatsia japonica* 之葉[4]。



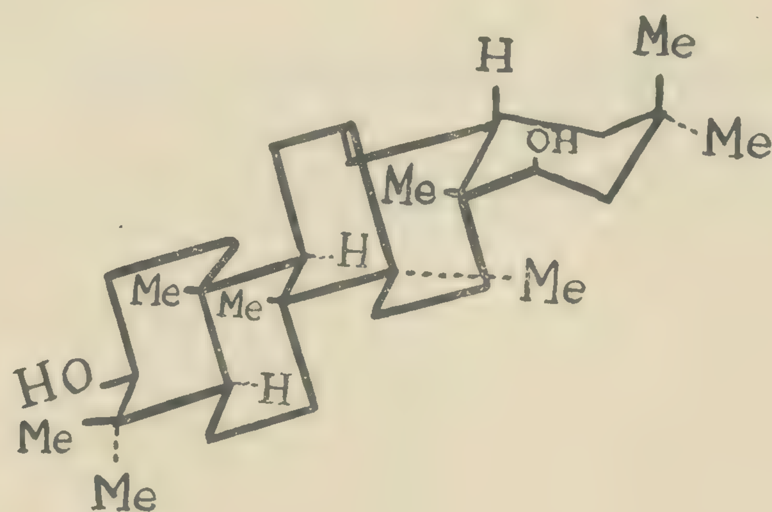
(6) **Sophoradiol** (Olean-12-ene-3β(e),22β(a)-diol ; 22β(a)-Hydroxy-β-amyrine):

$C_{30}H_{50}O_2$; mp. 226°C；存在於槐花 *Sophora japonica*。[5]



Sophoradiol

or

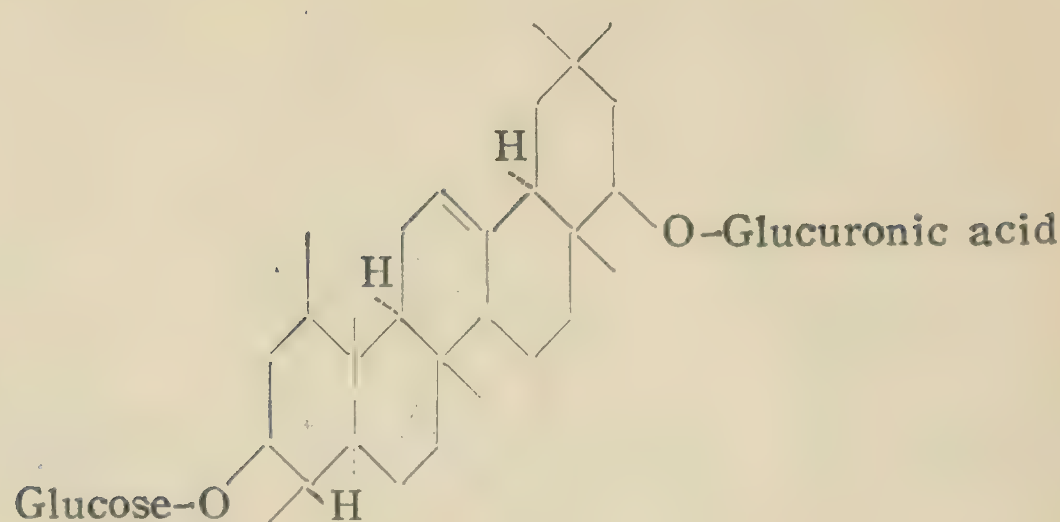


(7) **槐花苷 Sophoraside:**

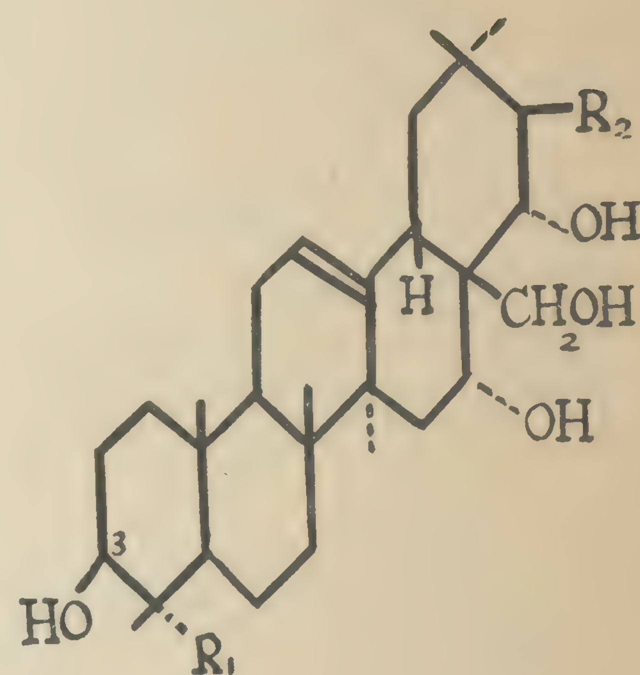
$C_{42}H_{68}O_{13}\cdot 3H_2O$; mp. 224°C。

---

1) 〔桑田、松川：藥誌，**53**, 680 (1933)〕。
2) 〔桑田、松川：藥誌，**54**, 211, 235 (1934)〕。
3) 〔栗原，飯野：藥誌，**84**, 479 (1964)〕。
4) 〔Winterstein. ZPC, **211**, 5 (1932); 小竹，田口：理研， **12**, 590 (1933)〕。
5) 〔石正：藥誌，**80**, 304, 698 (1960); 高橋，石正，小山：藥誌，**80**, 698 (1960)〕。



(8) Theaceae 之 Sapogenol:[1]



存在於茶 *Thea sinensis*，山茶花(茶梅) *Camellia sasanqua*，椿 *Camellia japonica* 等之 Seed 中。

1). $R_1=CH_3$, $R_2=H$, **Camellia-sapogenol** Ⅰ

2). $R_1=CHO$, $R_2=H$, **Camellia-sapogenol** Ⅱ

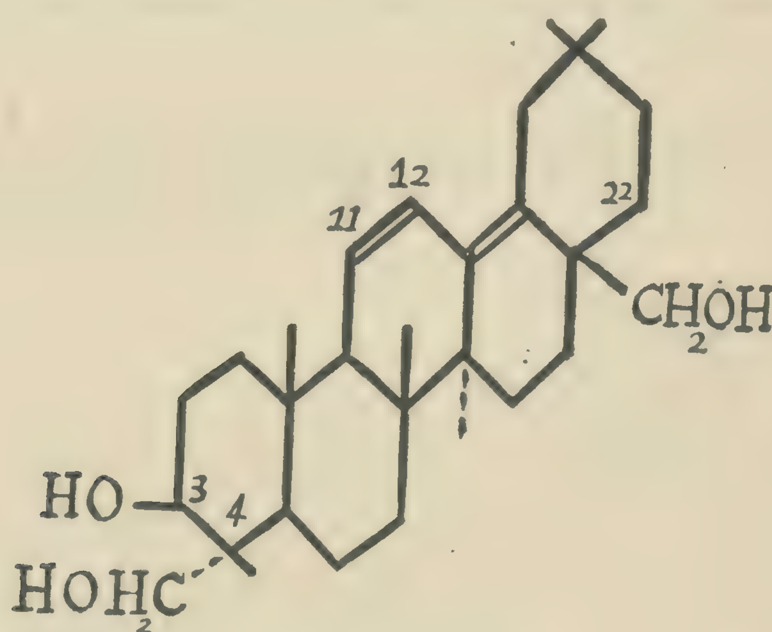
3). $R_1=CH_3$, $R_2=OH$, **Theasapogenol B**

4). $R_1=CHO$, $R_2=OH$, **Theasapogenol E**

5). $R_1=CH_2OH$ $R_2=OH$, **Theasapogenol A**

(9) Saikogenin A.: [2]

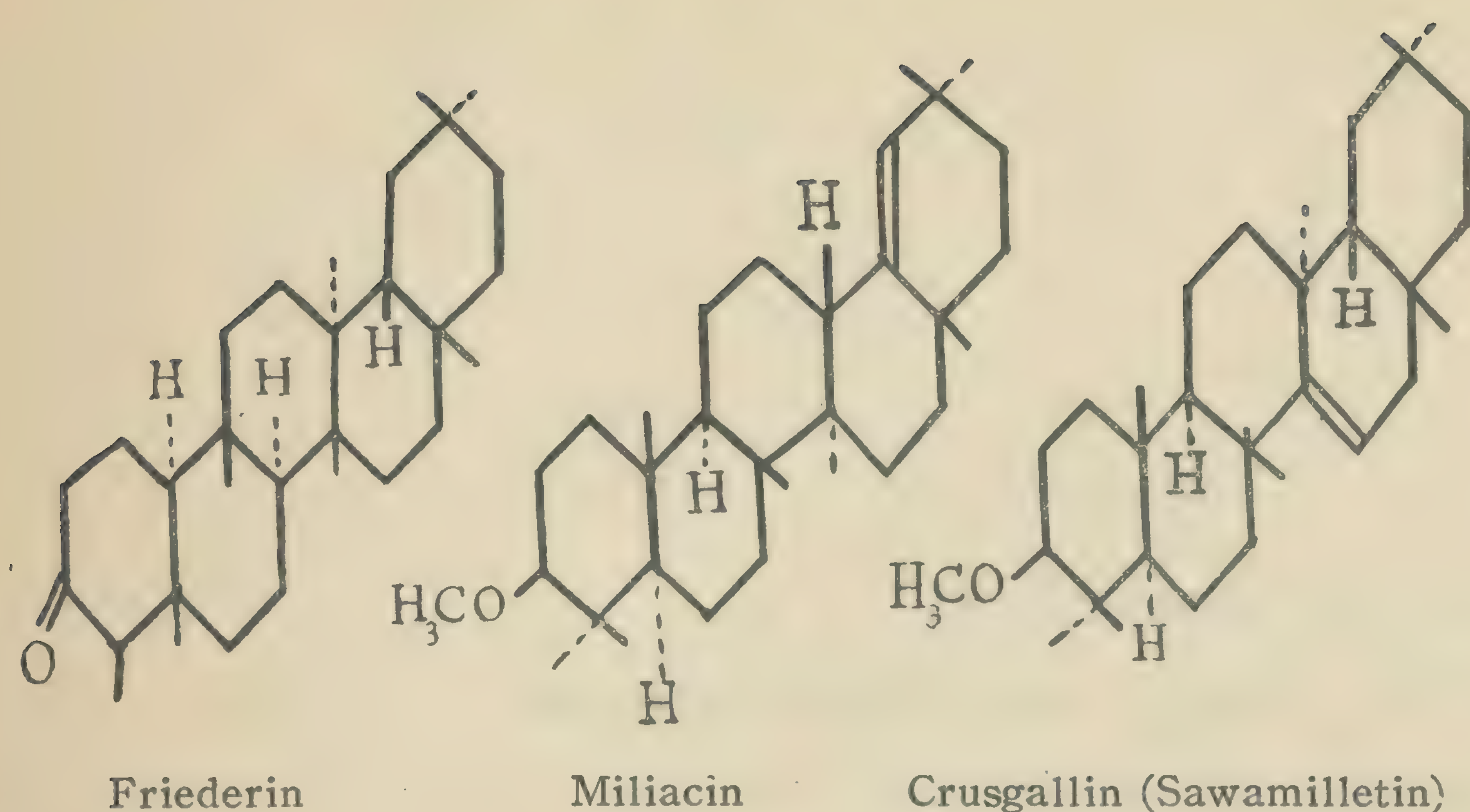
$C_{30}H_{48}O_4$；mp. 283°～285°C (decomp.)；$[\alpha]_D^{25}-54°$；存在於三島柴胡 *Bupleurum falcatum*。



(10) Gramineae 之 Triterpene:[3]

Miliacin 存在於 *Panicum miliaccum* 之 seed, *Digitaria adscendens* 之 seed 中；**Crusgalin** 存在於 *Echinochloa crus-galli* 之 seed 中；**Friederine** 存在於 *Sorghum japonicum* 之 seed, 猛宗竹 *Phyllostachya heterocycla* var. *pubescens* 中。

1) 〔I. Yosioka, A. Matsuda, I. Kitagawa: Chem Pharm. Bull. **15**, 547 (1967)〕。
2) 〔S. Shibata, I. Kitagawa, H. Fujimoto: Chem. Pharm. Bull. **14**, 1023 (1966)〕。
3) 〔大本：生藥誌，**20**, 67 (1966)〕。



Friederin Miliacin Crusgallin (Sawamilletin)

2. α-香樹脂醇類
α-Amyrin group

Sapogenin	分子式	mp, (°C)	R₁	R₂	含有植物
α-Amyrin	$C_{30}H_{50}O$	186	CH_3	CH_3	Manila-elemi [1]
β-Baswellic acid	$C_{30}H_{38}O_3$	238	COOH	CH_3	乳香 [2]
Ursolic acid	$C_{30}H_{48}O_3$	291	CH_3	COOH	Uva-Ursi [3]
Uvaol	$C_{30}H_{50}O_2$	233	CH_3	CH_2OH	Uva-Ursi
Sanguisorbigenin	$C_{30}H_{46}O_3$	270	CH_3	COOH	*Sanguisorba officinalis* [4] (地榆)

※ 文獻：

1. Ruzicka et al: Helv. **28**, 199 (1945); **30**, 140 (1947); Corey: Chem, and Ind. **1954**, 1387; C. A. **49**, 14707。
2. Simpson: JCS. **1928**, 1712。
3. Medive: J. Org. Chem. **5**, 255 (1940)。
4. 近藤，竹本：藥誌， **84**, 357 (1964)。

(1) α-香樹脂醇 α-Amyrin:

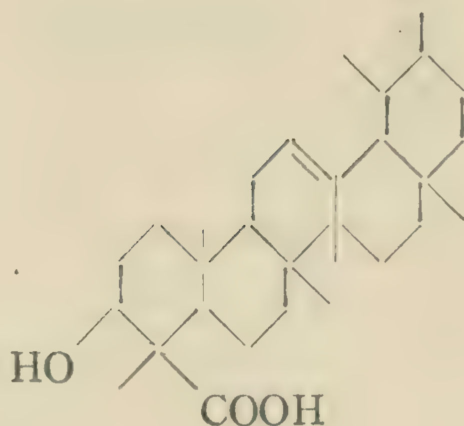
$C_{30}H_{50}O$；存在於 Manila-elemi 中，往往與 β-Amyrin共存。



(2) β-乳香酸 β-Boswellic acid:

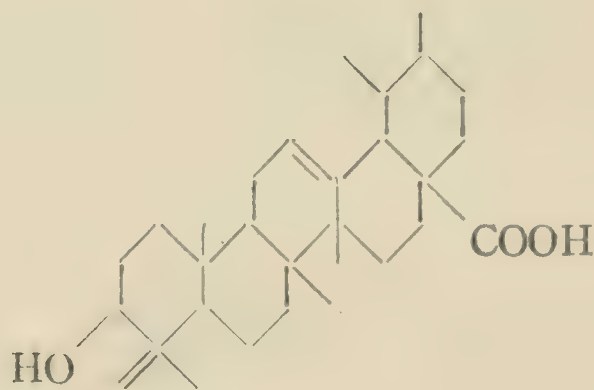
$C_{30}H_{48}O_3$；mp. 238°C；存在於乳香 *Boswellia carterii* 樹脂中，與 α-Boswellic acid,

r-Boswellic acid 共存。



(3) **Ursolic acid** (Urson):

mp. 285°～291°C；為柱針晶；分佈非常廣泛，大都存在於葉，果皮等之表皮中，如：*Arctostaphylos uva-ursi* 之葉[1]；*Vaccinium macrocarpum, Rhododendron hymenanthes* 之葉及果實，*Epigaea asiatica* 之葉，*Thymus valgaris* 之葉，*Salvia officinalis* 之葉，薄荷 (*Mentha piperita*) 之莖葉，Apple (*Malus pumila*)，梨 (*Pyrus pyrifolia* var. *culta*)，夾竹桃 (*Nerium indicum*) 之葉[2]；山查子 (*Cratoegus cuneata*)，連錢草 (*Glecoma hederaceae* var. *grandis*)，化石草等。[3]



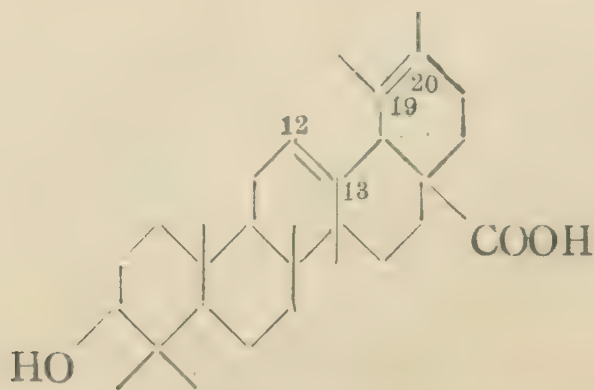
(4) **Uvaol:**

$C_{30}H_{50}O_2$；mp. 233°C；針晶；存在於岩南天 *Leucothoe keiskei*，山查子之一種 *Crataegus ameotis* 及 Uva-Ursi 葉中。

(5) **地楡苷 Sanguisorbigenin** (19-Dehydro-20-*epi*-ursolic acid):

$C_{30}H_{46}O_3$；mp. 270°C；$[\alpha]_D^{25}$+15.2°；與 Tomentosolic acid 一致。[4]

存在於地楡 *Sanguisorba officinalis* 中。[5]



1) 〔桑田，松本：藥誌，**54**, 211 (1931); 藤井，大隅：藥誌，**59**, 176 (1939)〕
2) 〔石館，田村：藥誌，**67**, 206 (1947)〕
3) 〔竹本，米谷：藥研，**29**, 40 (1957)〕
4) 〔Barton et al: JCS **1962**, 5163; 和田、中田、半田：藥誌，**84**, 477 (1964)〕。
5) 〔近藤、竹木：藥誌，**84**, 367 (1964)〕。

3. 白樺素類
Betulin group

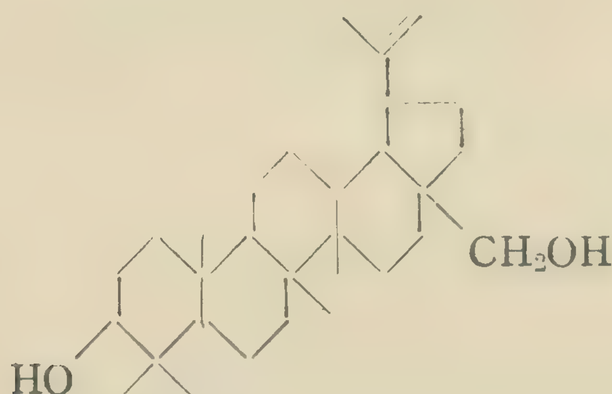
Sapogenin	分子式	mp.	R.	含有植物
Betulin	$C_{30}H_{50}O_2$	252°C	CH_2OH	白樺樹皮，酸棗仁
Betulic acid	$C_{30}H_{48}O_3$	318	COOH	酸棗仁[1]
Lupeol	$C_{30}H_{50}O$	215	CH_3	*Lupinus luteus* [2]

※ 文獻：

1. 川田、金：藥誌，**69**, 343 (1940)。
2. Ruzicka et al: Helv. **28**, 942 (1945); Ames, Beton, Bowers, Halsall, Jones: JCS **1954**, 1905。

(1) 白樺素 Betulin:

$C_{30}H_{50}O$; mp. 252°C ; $[\alpha]_D$+19.96° ($CHCl_3$) ; 存在於白樺 *Betula platyphylla* var. *japonica*。

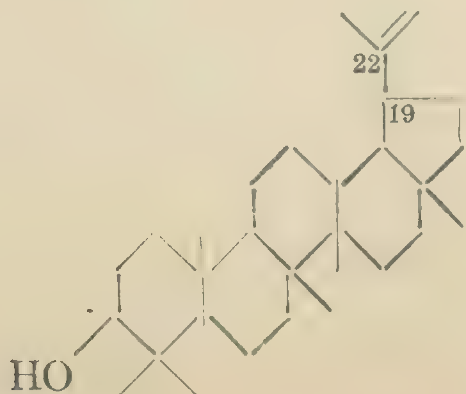


(2) 白樺酸 Betulic acid:

$C_{30}H_{48}O_3$; mp. 318°C ; $[\alpha]_D$+8° (Pyridine)[1]，存在於酸棗仁*Zizyphus Jujuba*種子中。

(3) Lupeol:

$C_{30}H_{50}O$; mp. 215°C ; $[\alpha]_D$=+27° ($CHCl_3$) ; 存在於 *Lupinus luteus*，往往與 Amyrin 共存。[2]

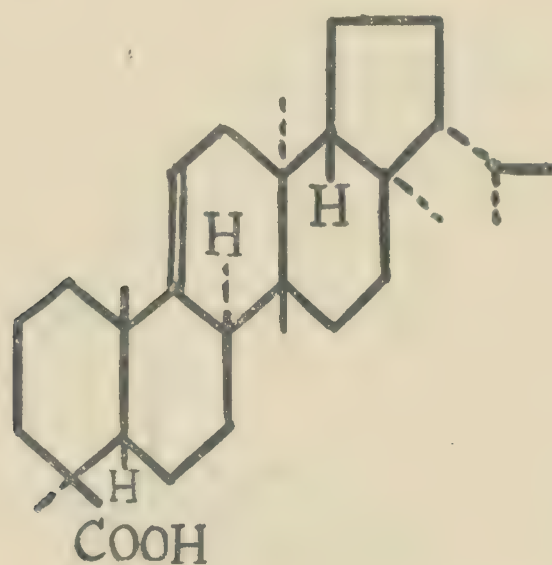


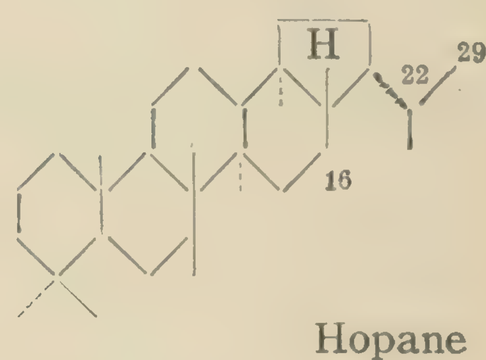
1) 〔Halsall et al: JCS, **1951**, 2696〕。
2) 〔Halsall et al: JCS, **1952**, 2862〕。

4. Hopane group

(1) Davallic acid:

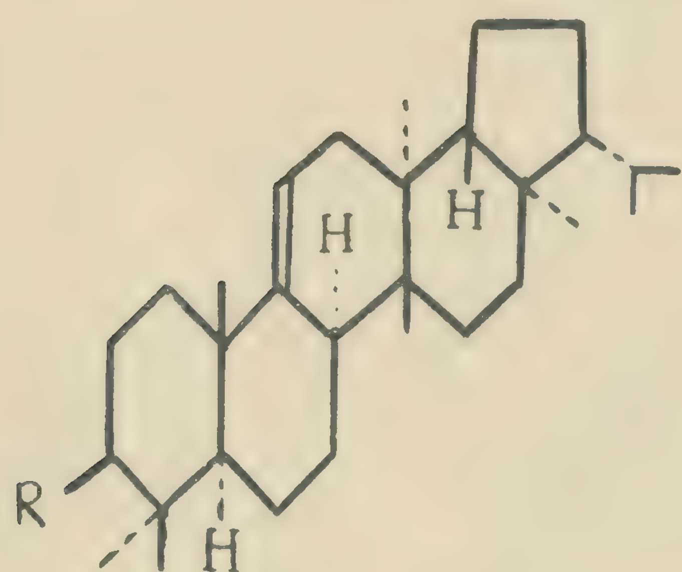
$C_{30}H_{48}O_2$；mp. 283°C；存在於高砂骨碎補 *Davallia divaricata*。[1]



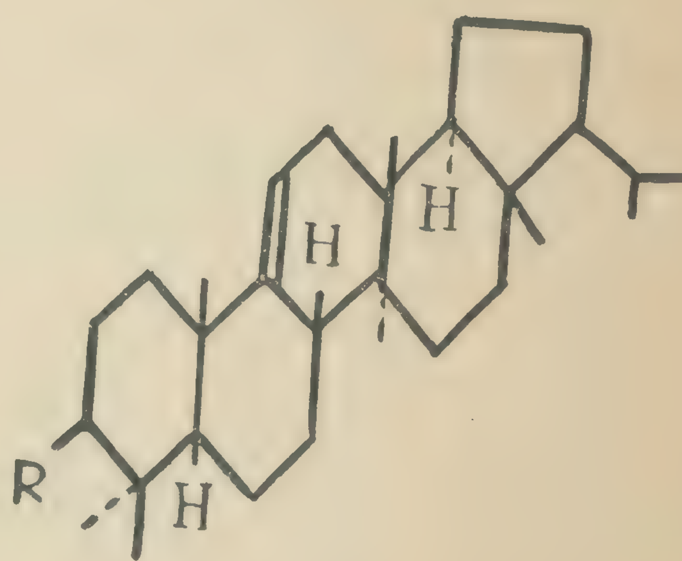


Hopane

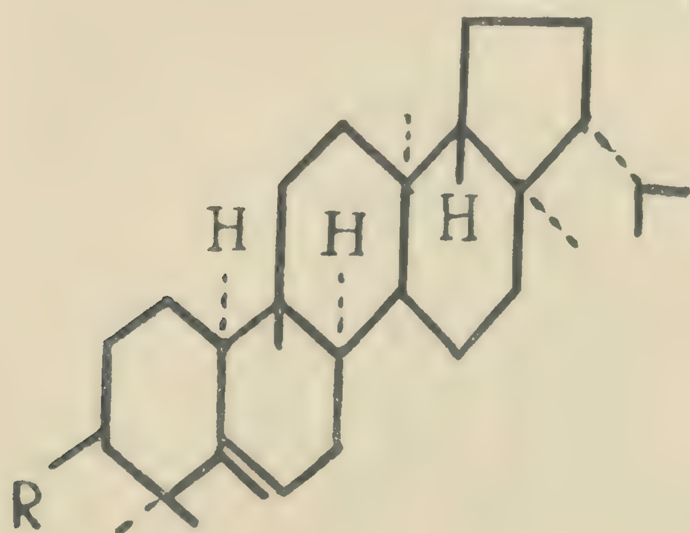
(2) 茅根之成分 (*Imperata cylindrica* var. *koenigigi*):[2]



Ⅰ R=−OCH_3 Arundoin
Ⅱ R=−OH Fernenol



Ⅲ R=−OCH_3 Cylindrin
Ⅳ R=−OH Isoarborinol



Ⅴ R=−OH Simiarenol

(3) 紫苑之成分[3] (*Aster tataricus*)。

1) 〔K. Nakanishi, Y. Lin, H. Kakisawa, H. Hsü, H. Hsiu: Tetrahedron Letters No. 22, 1451 (1963); Chem. Pharm. Bull. **13**, 986 (1965)〕。
2) 〔大本太一：生藥誌，**20**, 67 (1966); 大野、小松、大本：藥研，**33**, 238 (1961)〕。
3) 〔高橋、上硲、石正、宮村：藥誌，**79**, 1281 (1959); **80**, 592 (1960); **84**, 318, 322, 325 (1964); **85**, 888 (1965)〕。

Epifriedelinol

$C_{30}H_{52}O$，mp. 279～283°，$[\alpha]_D^{18}$+26.7° (C=0.60, $CHCl_3$)。

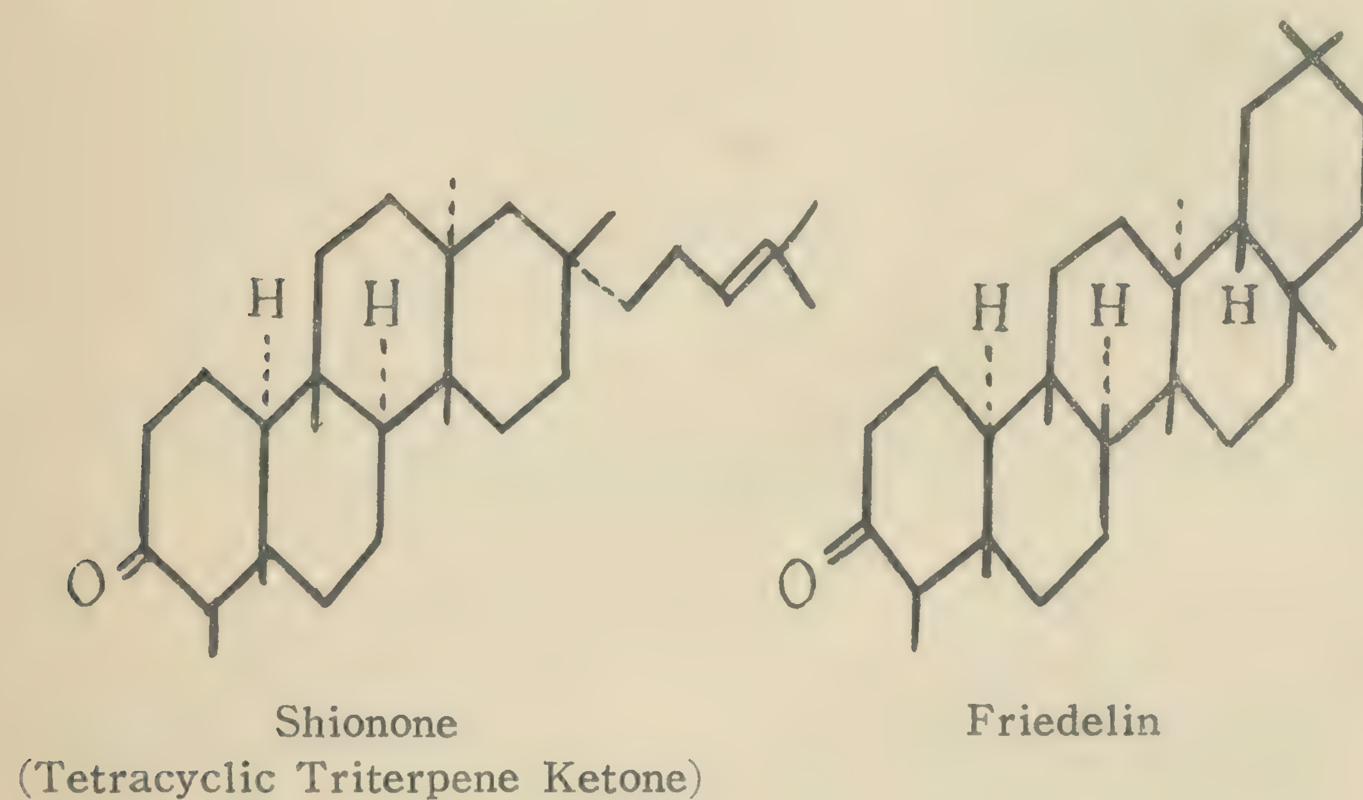
Shionone

$C_{30}H_{50}O$，mp. 158.0～159.5°，$[\alpha]_D^{26.5}$−56.1° (C=1.07, $CHCl_3$)。

Friedelin

$C_{30}H_{50}O$，mp. 261～266°，$[\alpha]_D^{12}$：−26.9° (C=104, $CHCl_3$)。

梨 *Pirus serotina* 之 bark 中。[1]

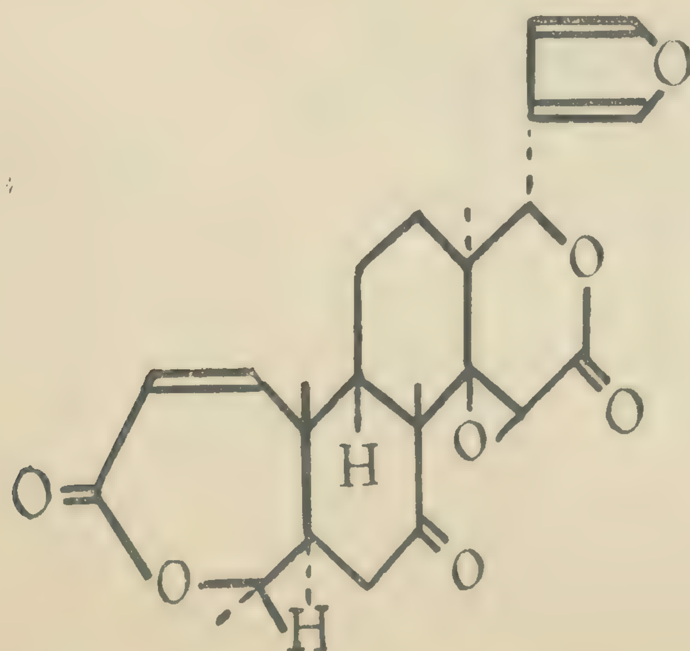


Shionone (Tetracyclic Triterpene Ketone)　　Friedelin

5. 變型類三萜
Modified Triterpenoids

(1) 檸檬素 Limonin:

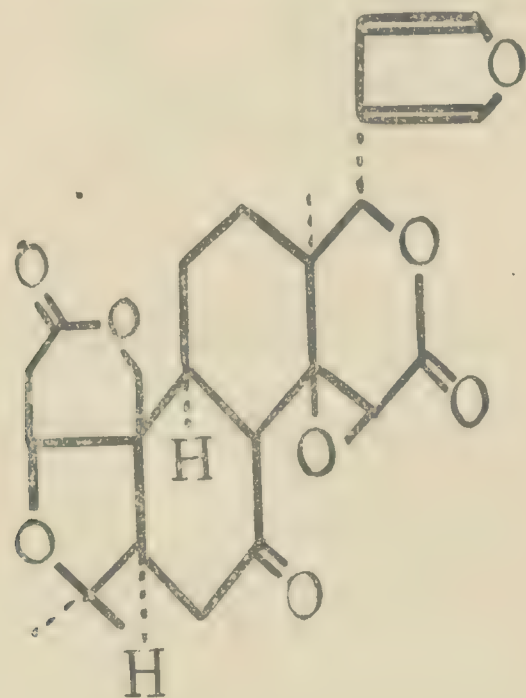
$C_{28}H_{34}O_9$，mp. 298°，*Citrus* 之果皮種子中。[2]



1) 〔高橋、田邊、細田：藥誌，85, 854 (1965)〕。
2) 〔藤田、赤塚：藥誌，69, 322 (1949)〕。

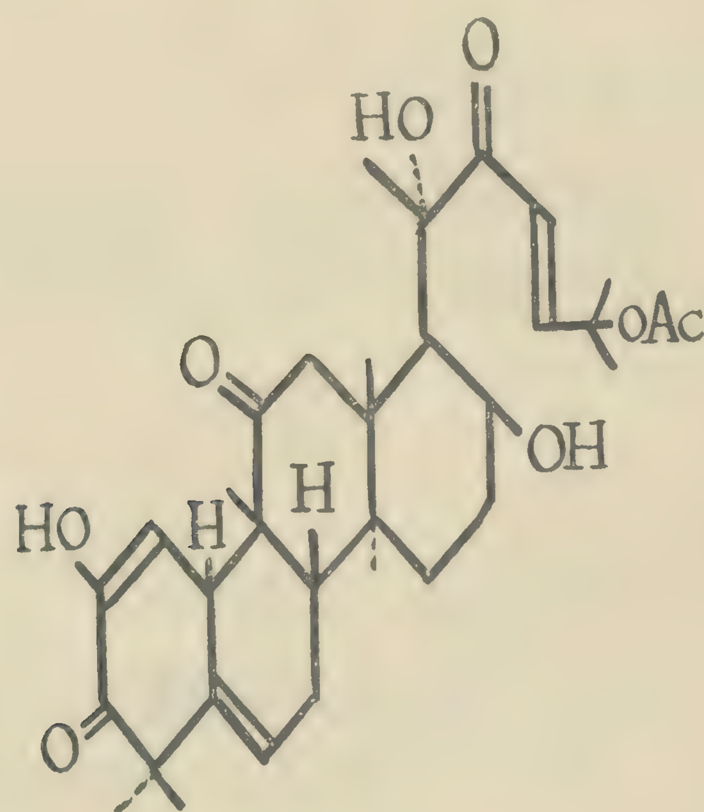
(2) 黃柏素 Obacunone:

$C_{26}H_{30}O_7$，mp. 228°，黃柏 (*Phellodendron amurense*) 樹皮[1)]，*Citrus* 之果皮[2)]。



(3) 南瓜素 Cucurbitacin E. (α-Elaterin):

Ecballium elaterium 之果汁中，有抗癌作用。[3)]



Cucurbitacin E

1) 〔村山，高田：藥誌 **47**,1035 (1927) 〕
2) 〔野老山：化誌，**79**, 319 (1958); Barton, Pradham, Sternhell, Templeton: JCS, **1961**, 255〕。
3) 〔Gitter, Gallily, Shohat, Lavie: Cancer Res. **21**, 516 (1961); 總說：近藤：化學之領域，**17**, 523 (1963)〕。

第三十四章 皂 素[1)]
Saponins

Saponin 是富有持續起泡性，魚毒性，溶血性的植物成分之總稱；被酵素加水分解或稀鑛酸煮沸則分解生成Sugar及Aglycone；其 Sugar爲Glucose, Arabinose, Galactose, Glucuronic acid 等，其 Aglycone 部份稱爲 Sapogenin。

Sapogenin 因 Dehydrogenation 後則生成 Triterpenoid 型及 Steroid 型的化合物。Triterpenoid 型的 Sapogenin 中有 Carboxyl group (−COOH) 者，稱爲酸性 Sapogenin，否則爲 Sapogenol。

酸性 Sapogenin 往往爲 Calcium 或 Magnecium salt ，否則難於精製，只好以電流透析法行之。

※ Saponin 之分佈狀態及生理意義：

Saponin 廣佈於植物界中，通常爲酸性 Saponin 之鈣鹽或鎂鹽，富吸濕性，爲植物之保濕劑等特殊生理作用，分佈於種子，根莖等部位，可以防止乾旱時水分之蒸散，其毒性對害蟲有防禦作用，在植物體中，往往被分解成爲糖及糖苷而貯藏。

※ Saponin 之性質：

吸濕性，易溶於水及90%以下的 Ethanol，難溶於 Ether, Chloroform, Absolute ethanol，其水溶液能與 Barit water，醋酸鉛及鹽基性醋酸鉛等水溶液產生沉澱。其水溶液的起泡性以 Alkali 性者較顯着，一般的 Triterpenoid saponin，可做爲洗濯劑、油之乳化劑等。

Saponin 對粘膜有强烈刺激性，大量口服會引起嘔吐，少量會促進氣管分泌液的分泌而有祛痰的作用。

微量的 Saponin 就有破壞紅血球的溶血作用 (Haemolysis)，利用這個性質，可以檢測 Saponin 的存在；以紅血球等張之生理食鹽水（1萬倍）中浮游Saponin 約 1mg 相當量之生藥水浸液，加入紅血球中，待崩壞後液體呈澄清狀。

※ 呈色反應：

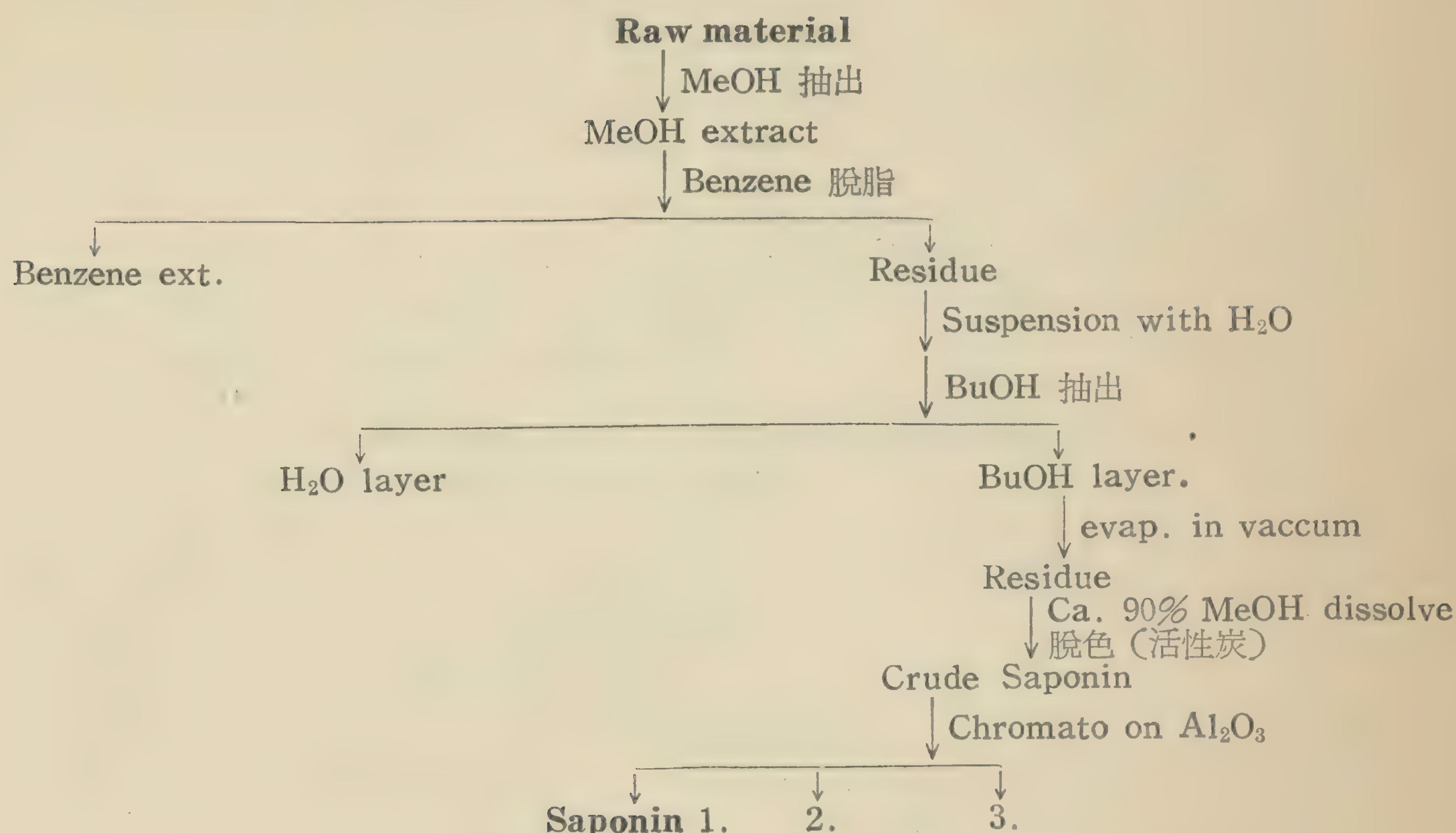
以 Liebermann Burchard Reaction。

※ Saponin 之分離：

依 Sapogenin 分 Triterpenoid saponin 及 Steroid saponin 兩羣：

---

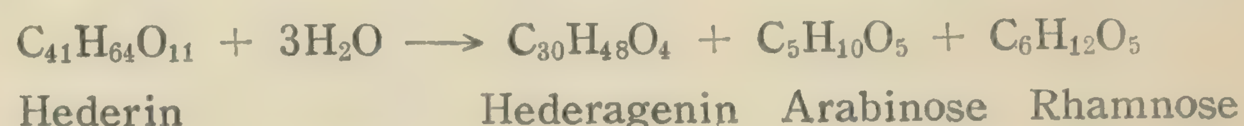
1) 〔R. Tschesche, G. Wulff: Planta Medica 12, 272 (1964)；塚本：實驗化學講座，22, 193 (1958)；川崎：化領增刊號 59, 31 (1964); Kawazaki: Farumashia, Vol.2. 343 (1966)〕。



1. 類三萜系皂素
Triterpenoid type Saponin

(1) 常春藤素 Hederin:

$C_{41}H_{64}O_{11}$；mp. 256°C；針晶；存在於 *Hedera helix, Hedera japonica* 之葉。



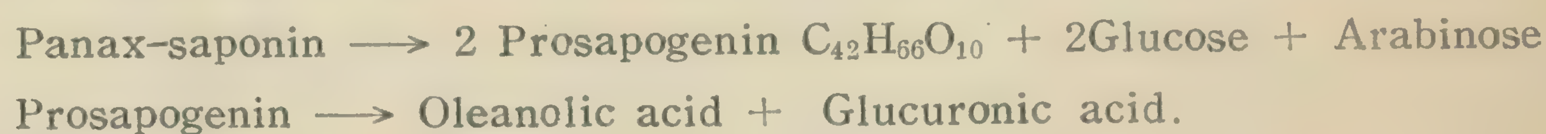
$$\underset{\text{Hederin}}{C_{41}H_{64}O_{11}} + 3H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hederagenin}}{C_{30}H_{48}O_4} + \underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5}$$

(2) 延命皮皂素 Sapindus-saponin:

$C_{41}H_{64}O_{13}$；mp. 197°C；加水分解後生成Hederagenin, Fructose, Rhamnose, Arabinose。存在於延命皮 *Sapindus mukurossi* 中佔 4 %。

(3) 土參素 Panax-saponin:[1]

$C_{101}H_{160}O_{31}$；存在於竹節人參 *Panax repens*，土參 *Panax japonicus* 中。



Panax-saponin ⟶ 2 Prosapogenin $C_{42}H_{66}O_{10}$ + 2Glucose + Arabinose

Prosapogenin ⟶ Oleanolic acid + Glucuronic acid.

(4) Quillaia-saponin:

存在於南美產之 *Rosaceae* 喬木 *Quillaja saponaria* 之樹皮中佔 5 ～10%，加水分解生成 Quillaic acid ($C_{30}H_{46}O_6$) 和 Galactose, Galacturonic acid。

(5) 甘草素 Glycyrrhizin:

$C_{42}H_{66}O_{18}$；mp. 170°C；鱗狀晶；存在於甘草 *Glycyrrhiza glabra* 及其他 *Glycyrrhiza*

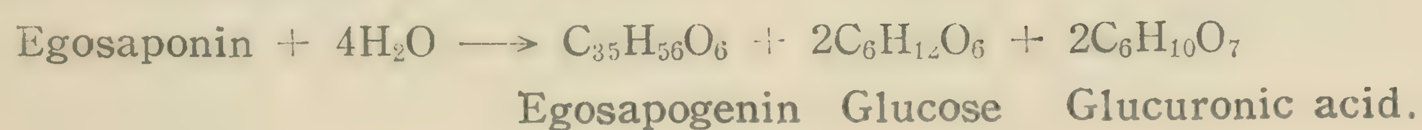
1) 〔村山、板垣、田中：藥誌，**43**, 783 (1923); **47**,526 (1927)〕。

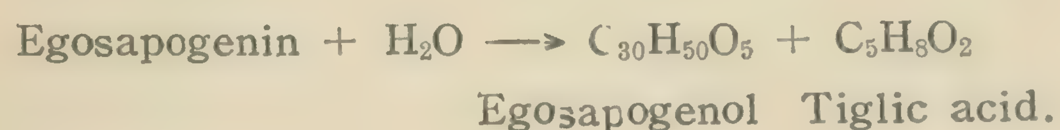
屬植物中，在甘草中佔10%。

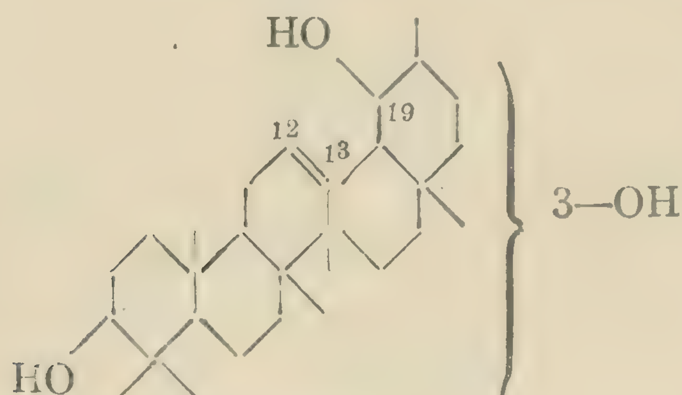
加水分解後生成 Glycyrrhetic acid 及二分子之 Glucuronic acid。

(6) Egosaponin:

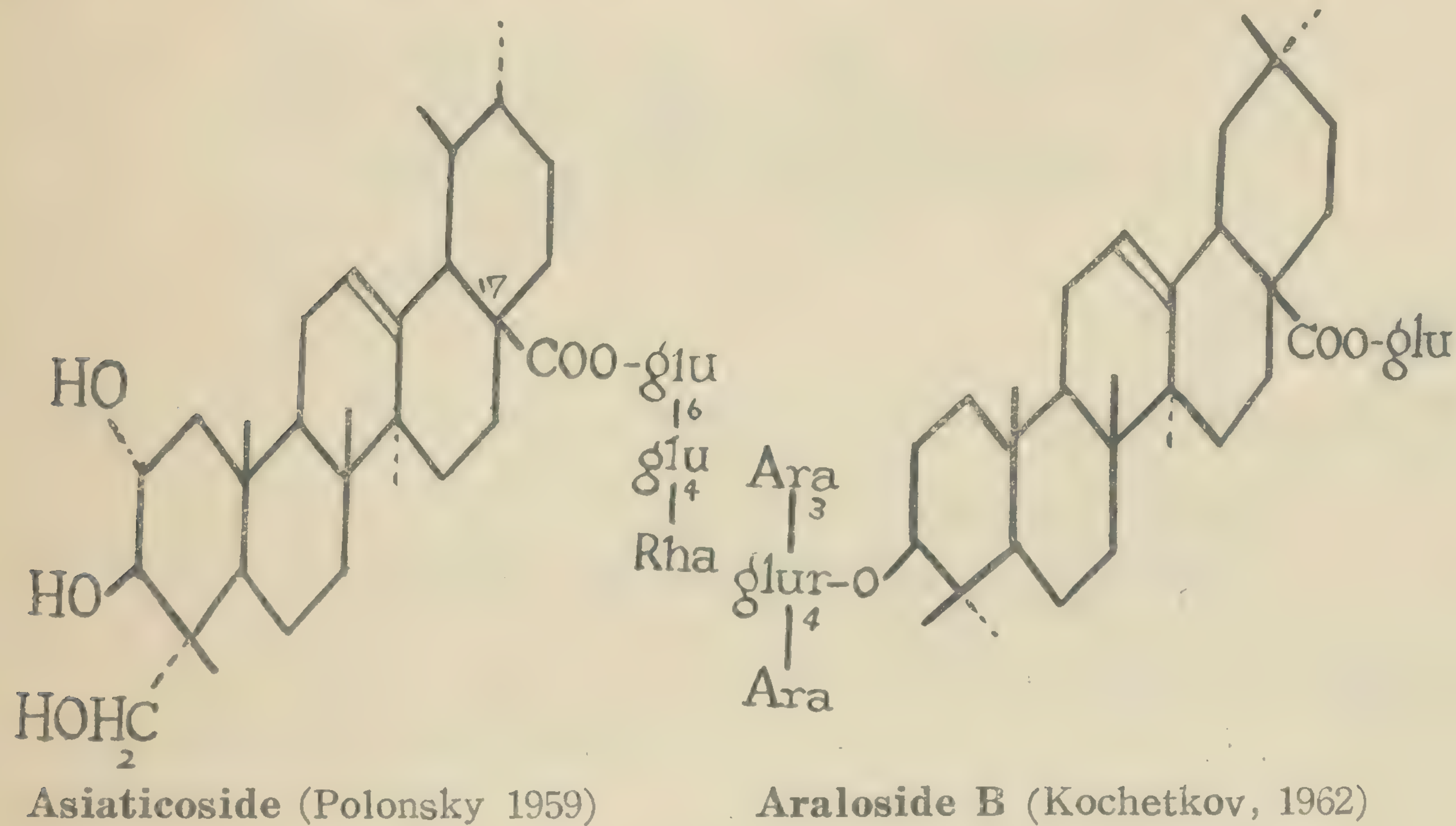
$C_{59}H_{92}O_{28}$；存在於 *Styrax japonica* 中。[1]



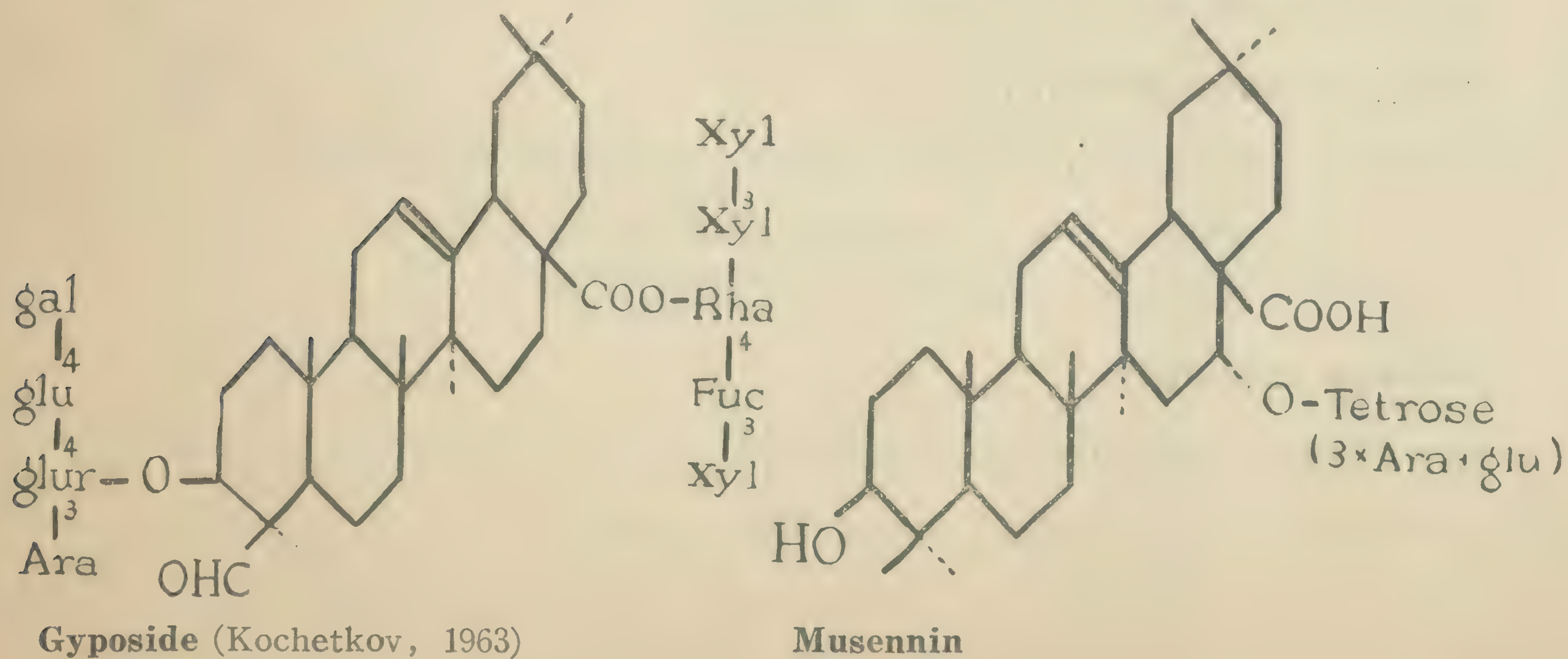




〔附〕 最近發現之 **Triterpenoid Saponin**：[2]



Asiaticoside (Polonsky 1959) **Araloside B** (Kochetkov, 1962)

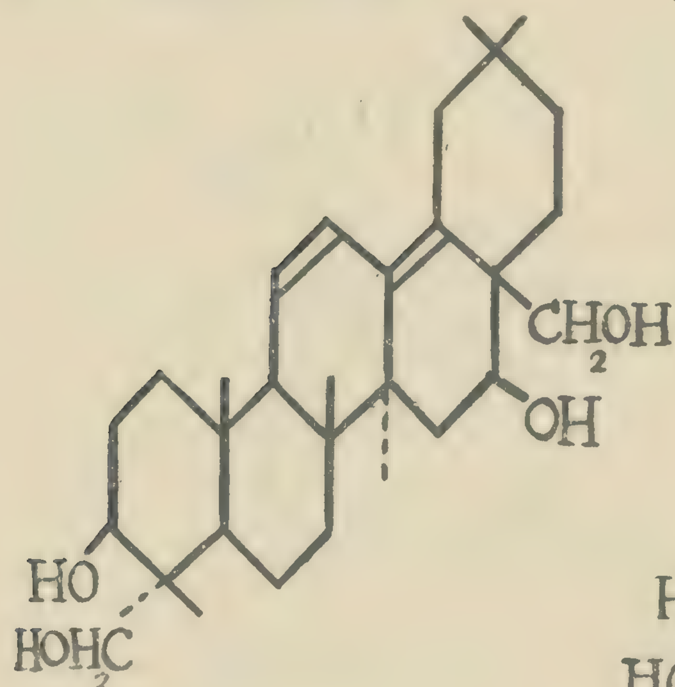


Gyposide (Kochetkov, 1963) **Musennin**

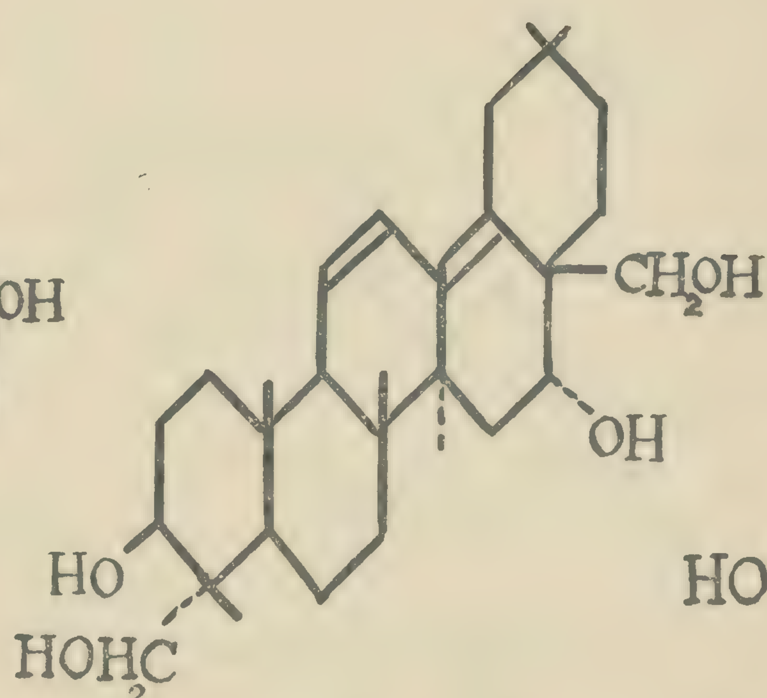
1) 〔飛永：藥誌，78, 526,529 (1958)〕。
2) 〔川崎：Farumashia Vol. 2, 343 (1966)〕。

Fuc: D-Fucose.　　Rha: α-L-Rhamnose
※Glu: β-D-Glucose　　Xyl: β-D-Xylose
Glur: β-D-Glucuronic acid　　Gal: β-D-Galactose
Ara: α-L-Arabinose.

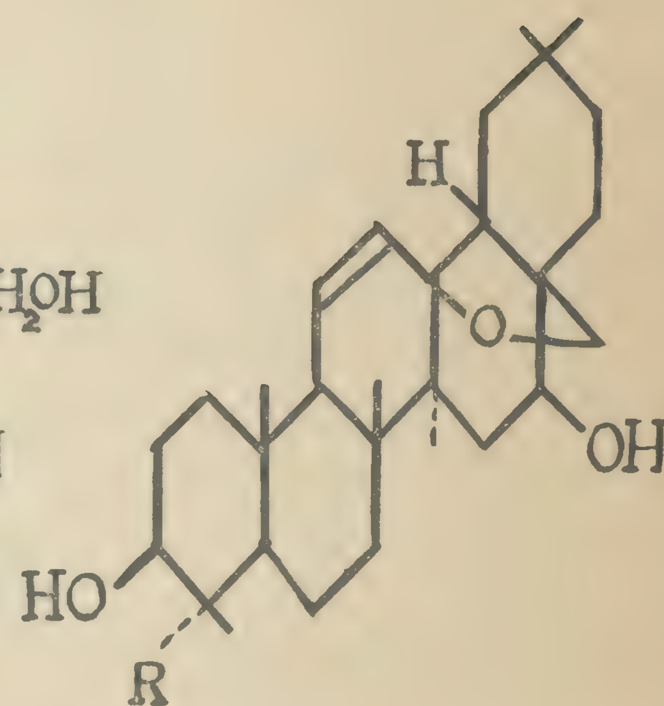
附 〔柴胡之新成分〕。[1]



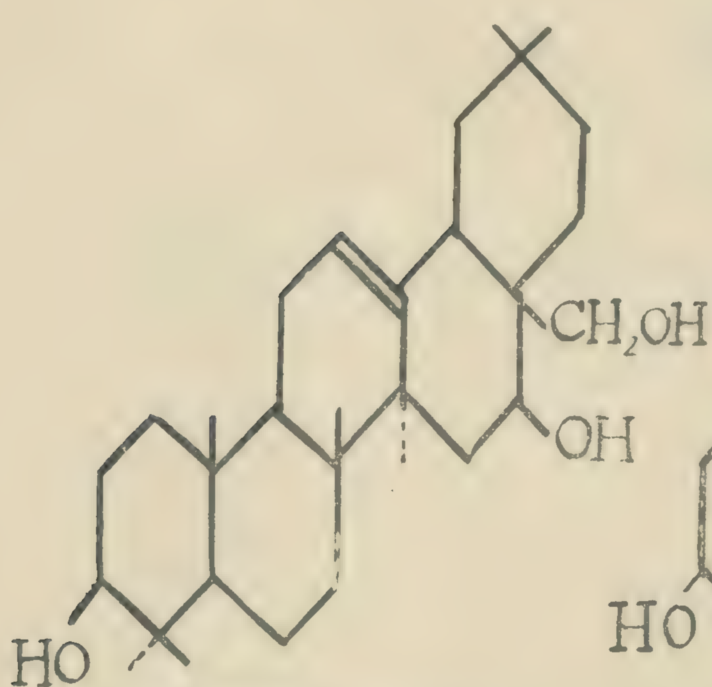
Saikogenin A



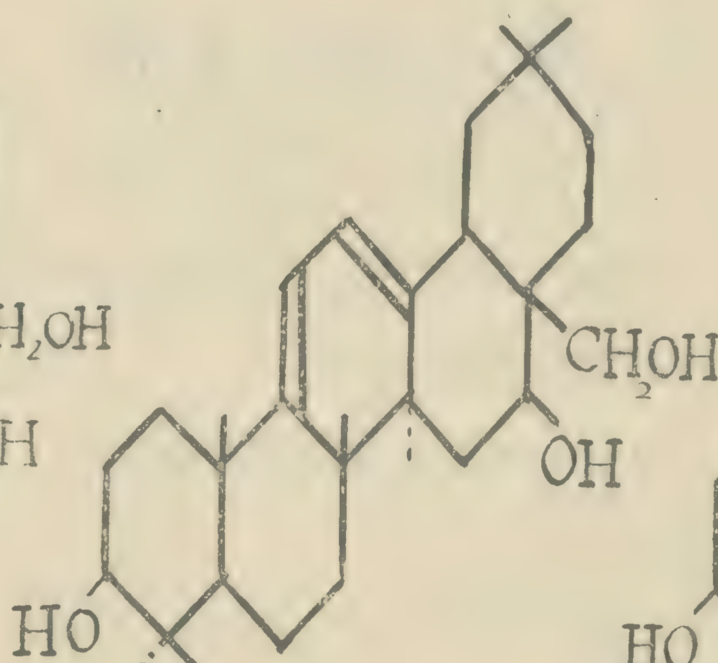
Saikogenin D



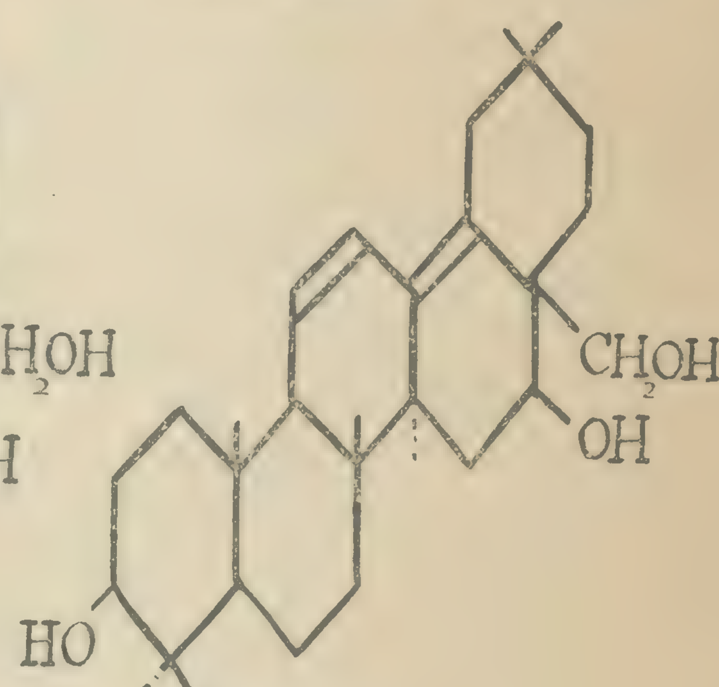
Saikogenin E: R=CH_3
Saikogenin F: R=CH_2OH



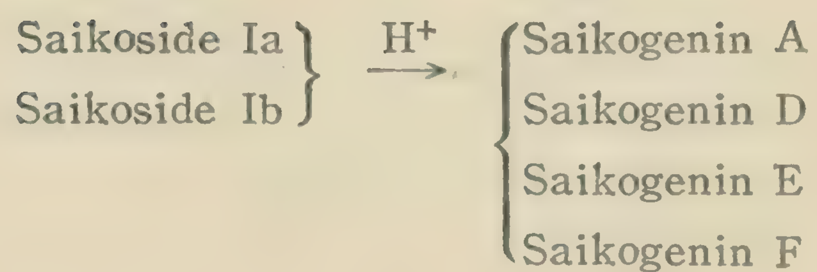
Longispinogenin

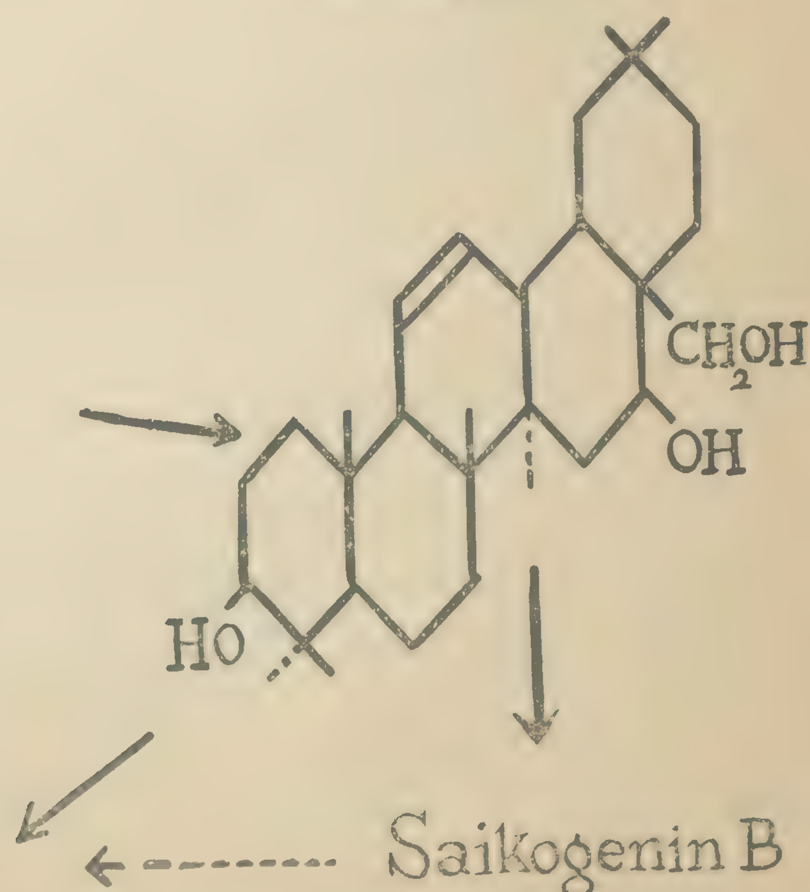


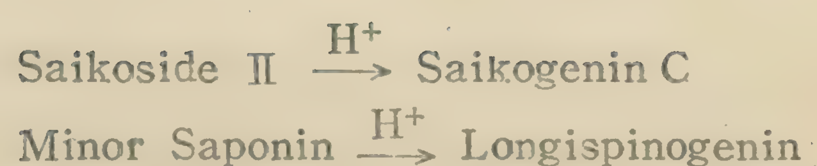
Saikogenin B



Saikogenin C

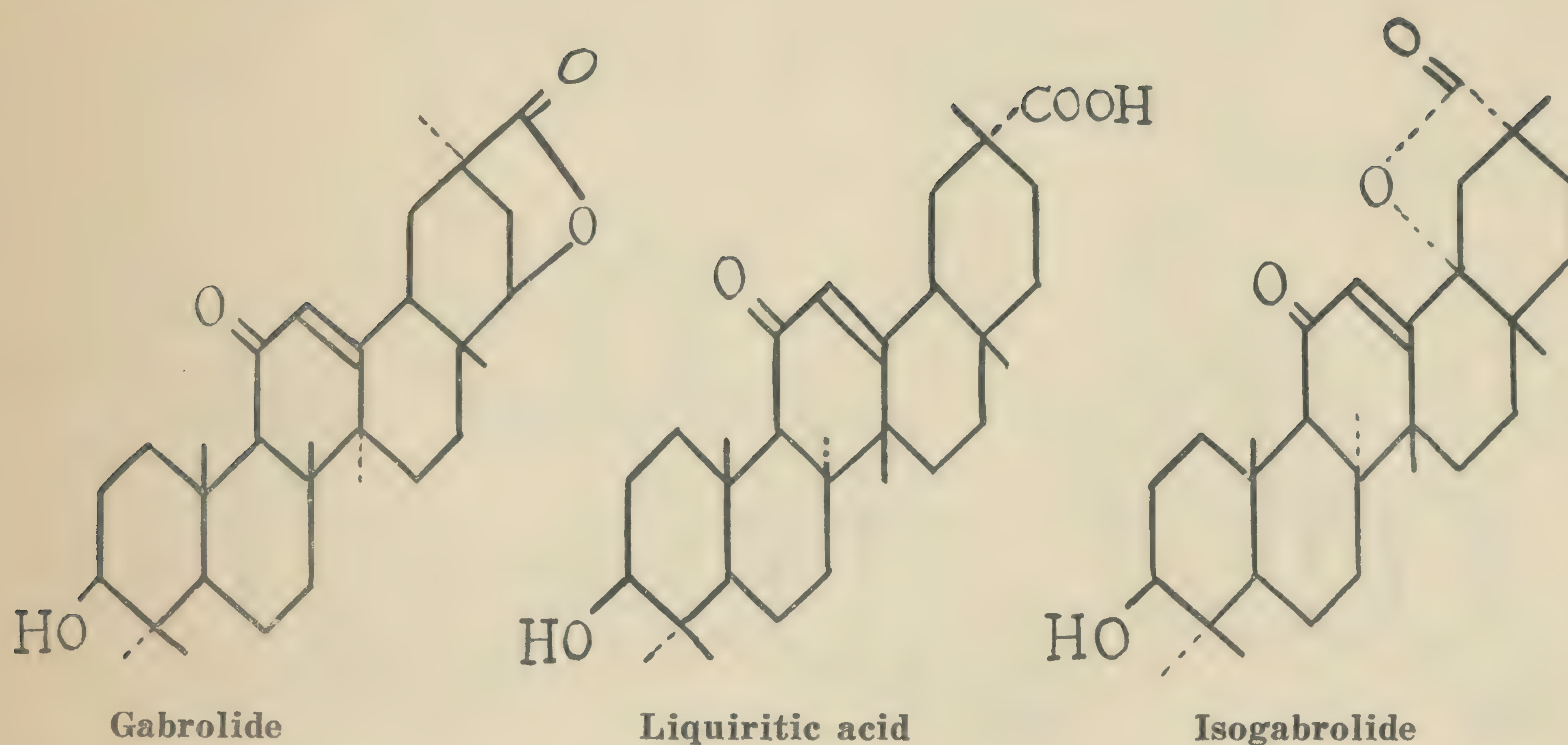






1) 〔Shibata, Kitagawa, Fujimoto: Tetrahedron Letters. **1965**, 3783; Chem. Pharm. Bull, **14**, 1'23 (1966); Aimi, Shibata: Tetrahedron Letters, **1966**, 4721; Kubota, Tonami, Hinoh: Tetrahedron Letters, **1966**, 701; **1966**, 4725, 5045〕。

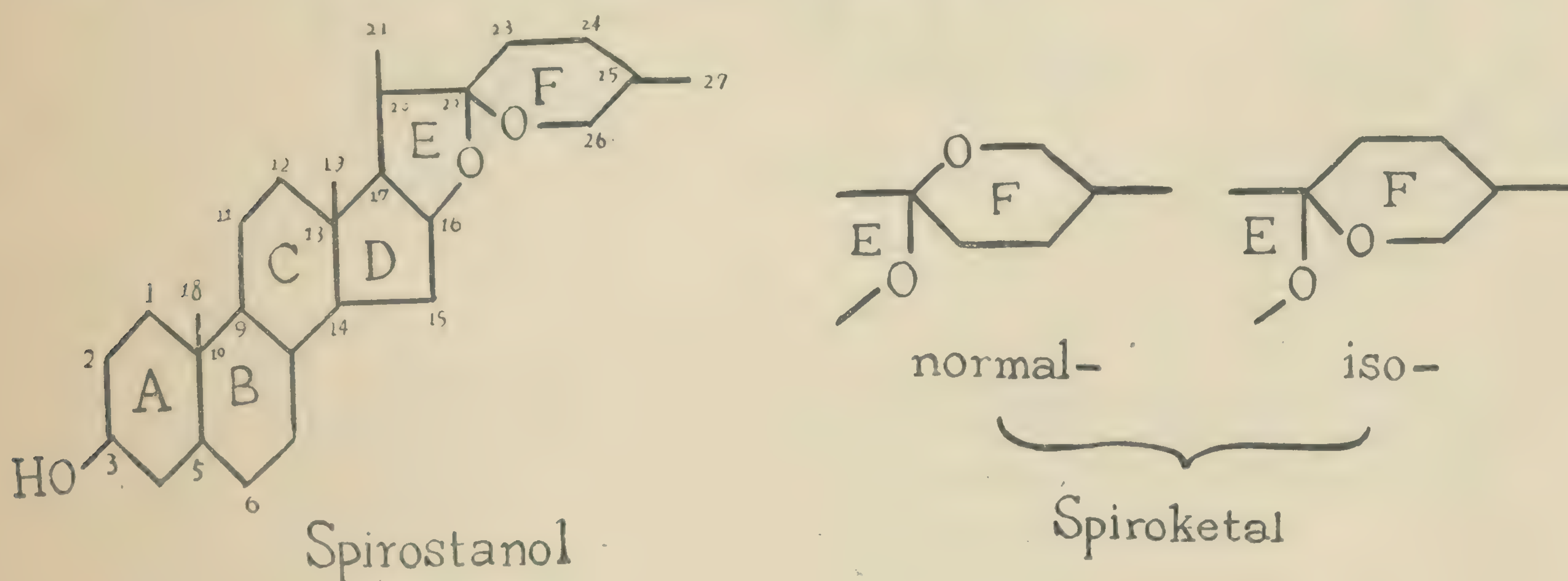
〔附〕 甘草之新成分[1]



2. 類固醇系皂素[2]
Steroidal Saponin

此類皂素分佈於 *Liliaceae, Amaryllidaceae, Dioscoreaceae* 等的單子葉類植物中。[3] 其他如 *Digitalis* 類植物中亦含有此類皂素。

又此類皂素之 Sapogenin 以 Spirostanol 爲基本骨架。



※ Saponin and Sapogenin :

Saponin	Formula	mp. °C	Sapogenin	Sugar	Origins
Amolonin	$C_{63}H_{101}O_{31}$		Tigogenin	3-Glucose 1-Galactose 2-Rhamnose	*Chlorogalum pomeridianum*

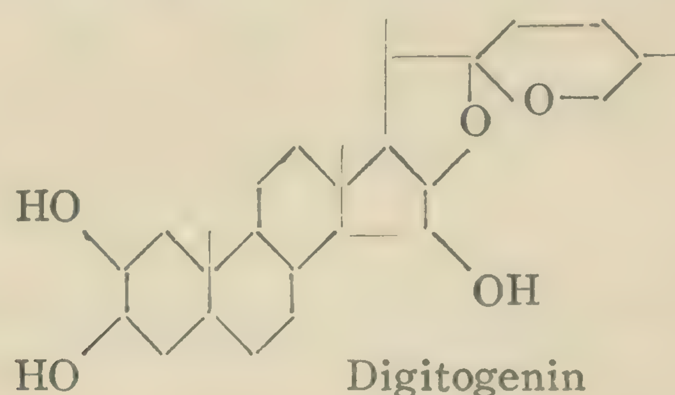
1) 〔Canonica, Russo, Bontai: Gazz. Chim. Ital, **96**, 772, 833, 843 (1966)〕。
2) 〔Stoll: P.T.Ⅲ, 1706 (1955)〕。
3) 〔岡西：藥硏，**30**, 294 (1958)〕。

Digitonin	$C_{56}H_{92}O_{29}$	235	Digitogenin	2–Glucose 2–Galactose 1–Xylose	*Digitalis–purpurea* *Digitalis lanata*
Dioscin		288	Diosgenin	2–Rhamnose 1–Glucose	*Dioscorea*
Dioscorean Sapotoxin		220	Diosgenin	Glucose Rhamnose	*Dioscorea*
Gitonin	$C_{50}H_{82}O_{23}$	272	Gitogenin	3–Galactose 1–Pentose	*Digitalis–purpurea*
Kammonin	$C_{63}H_{104}O_{37}$	315	Kammogenin	7–Sugar unit	*Yucca schotii*
Sarsasaponin	$C_{45}H_{74}O_{18}$	245	Sarsasapo–genin	2–Glucose 1–Rhamnose	*Sarsaparilla*
Smilonin	$C_{57}H_{96}O_{29}$	248	Smilagenin	5–Sugar units	*Yucca, Smilax*
Tigonin	$C_{56}H_{92}O_{27}$	260	Tigogenin	2–Glucose 2–Galactose 1–Xylose	*Digitalis lanata*
Yucconin	$C_{51}H_{84}O_{25}$	278	Yuccagenin	3–Galaetose 1–Pentose	*Yucca schotii*
Trillarin	$C_{39}H_{64}O_{13}$	200	Diosgenin	2–Glucose	*Trillium*
Trillin	$C_{33}H_{52}O_{8}$	275	Diosgenin	1–Glucose	*Trillium*

1. 洋地黃皂苷 Digitonin:

$C_{56}H_{92}O_{29}$；mp. 240°C；$[\alpha]_D^{20}-54°$(MeOH)；由一分子的Digitogenin，二分子的Galactose，二分子的 Glucose 及一分子的 Xylose 結合成的。[1]

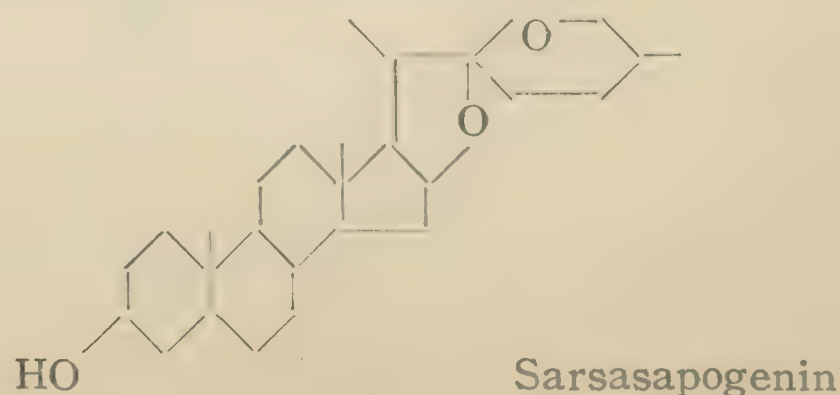
存在於 *Digitalis* leaves；與 Tigonin, Gitonin 等同類的 Saponin 共存。



Digitogenin

2. 菝葜皂素 Sarsasaponin:

$C_{45}H_{74}O_{18}$；mp. 246°C；為一分子Sarsasapogenin，二分子Glucose，一分子的Rhamnose所結合成的。存在於Sarsa root (*Smilax medica*) 中，與 Smilasaponin 共存，兩者之Aglycone為 Sarsasapogenin 及 Smilagenin 互為立體異構物。

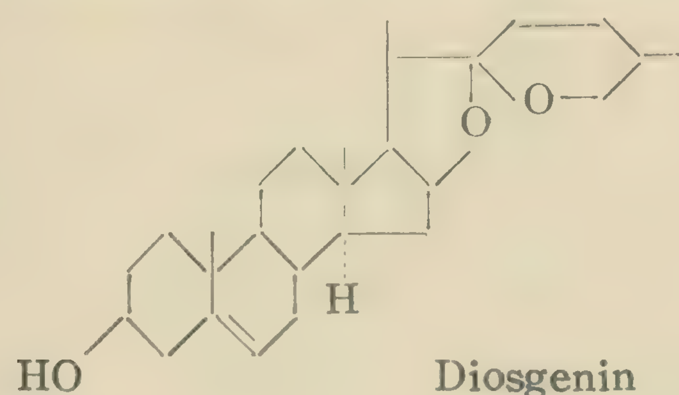


Sarsasapogenin

1) [Kiliani: Ber. **24**, 339 (1891); **43**, 3563 (1910)]。

(3) 山藥皂素 Dioscin:

$(C_{20}H_{34}O_{8})_x$；mp. 288°C (decomp.)；$[\alpha]_D^{25}$ −95° (EtOH)；由一分子 Diosgenin，一分子 Glucose，二分子 Rhamnose 結合成的，存在於 *Dioscorea tokoro* 之根中。[1]



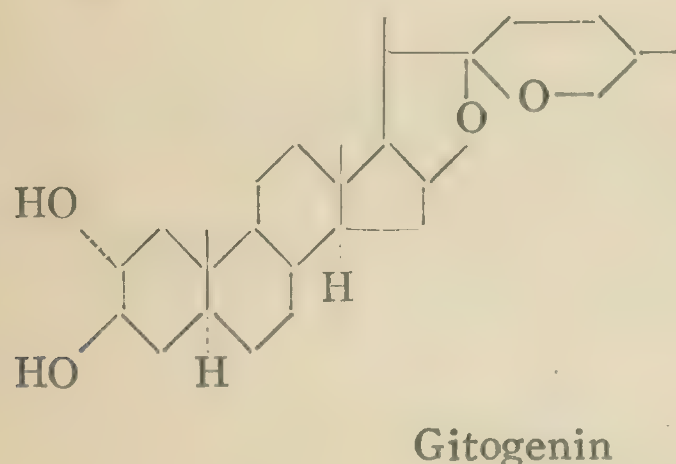
Diosgenin

(4) 吉皂素苷 Gitonin:

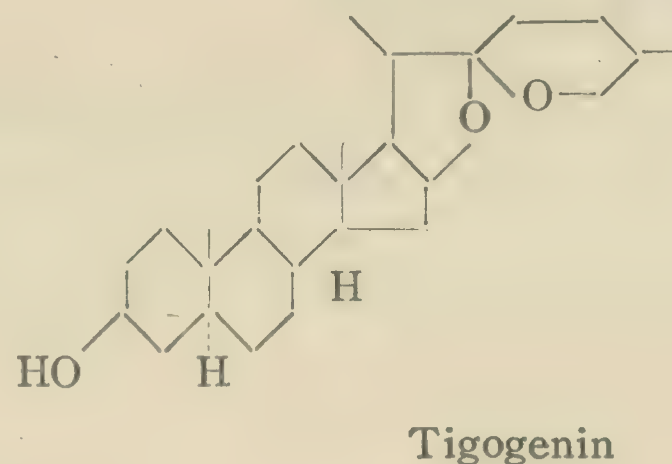
$C_{50}H_{82}O_{23}$；mp. 272°C；是一分子的 Gitogenin，三分子的 Galactose，一分子的 Pentose 結合成的。

(5) Tigonin:

$C_{56}H_{92}O_{27}$；mp. 220°～260°C；由一分子 Tigogenin，二分子 Galactose，二分子 Glucose，一分子的 Xylose 結合成的；和 Gitonin 一樣皆為 *Digitalis* 屬的成分，存在於 *Agave, Yucca* 諸屬植物中。



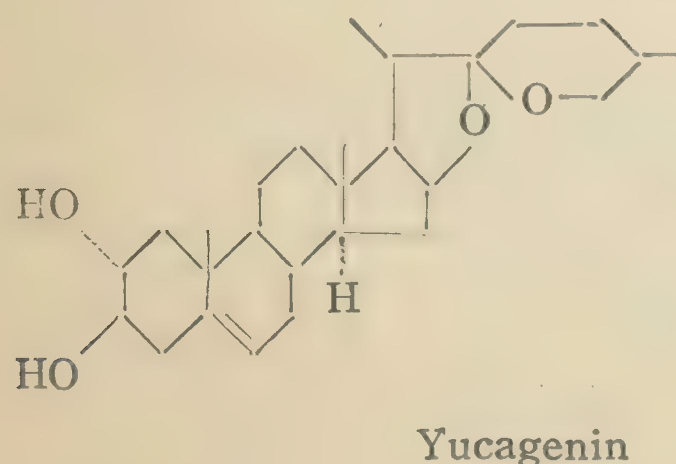
Gitogenin



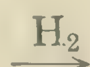
Tigogenin

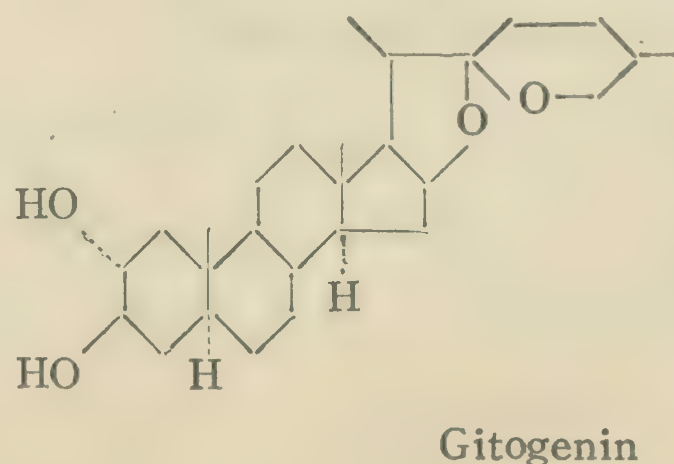
(6) Yucconin:

$C_{51}H_{84}O_{25}$；mp. 278°C；是 Yuccagenin 及三分子的 Galactose，一分子的 Pentose 結合成的。存在於 *Yucca schotti* 中。



Yucagenin



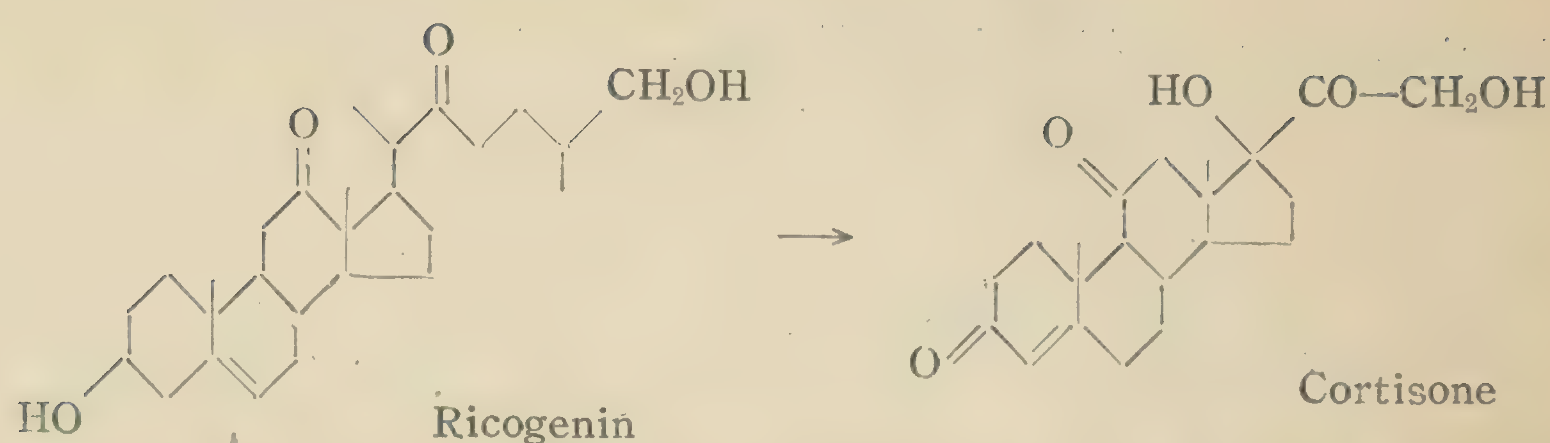


Gitogenin

(7) Riconin:

存在於墨西哥產的 *Dioscorea macrostachya* 之根莖中，加水分解生成 Cortisone 合成原料之 Ricogenin (mp. 227°C)。

1) 〔塚本：藥誌，**56**, 805 (1936); Marker: JACS **62**, 2525, 3349 (1940)〕。



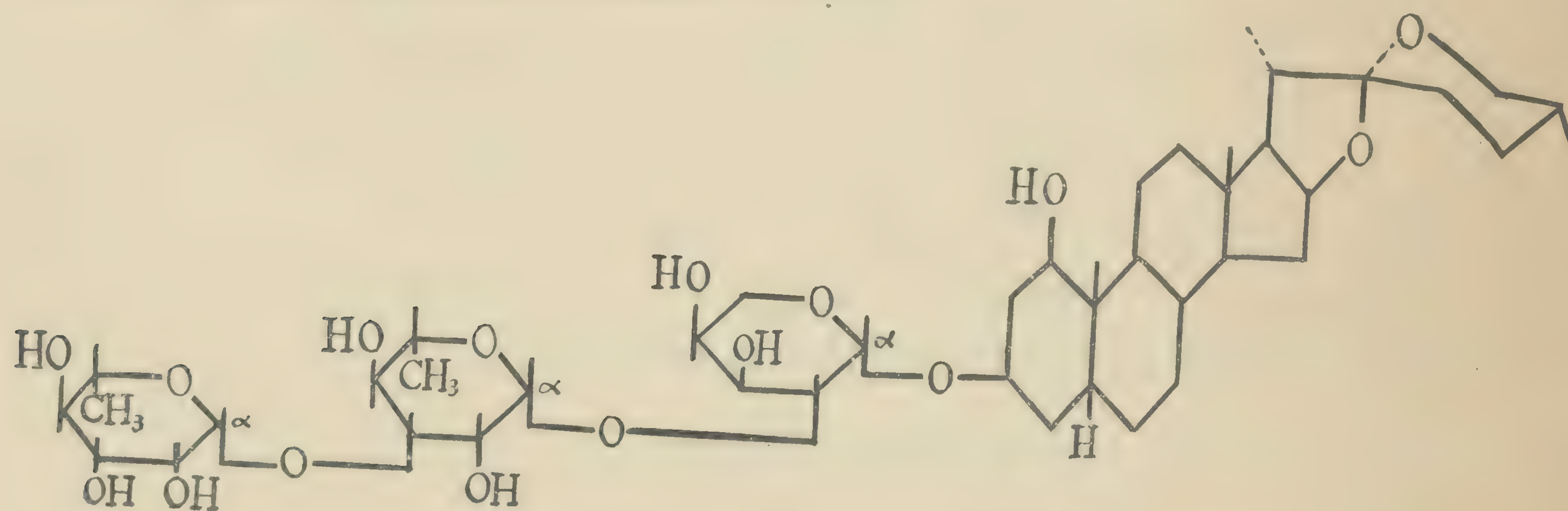
（8）鈴蘭皂素(Convallasaponin A, Convallasaponin B, Convallasaponin C)：

A：$C_{32}H_{52}O_9$, mp. 238°～240°C (decomp.), $[\alpha]_D^{22}$ −39.7° ($CHCl_3$)

B：$C_{32}H_{52}O_{10}$, mp. 274°C. $[\alpha]_D^{22}$ −55.7° ($CHCl_3$−MeOH)

C：$C_{44}H_{72}O_{16}$, mp. 221°C, $[\alpha]_D^{19}$ −89.7° (MeOH−$CHCl_3$)

存在於 Valley (*Convallaria keisukei*) 之葉中。[1]



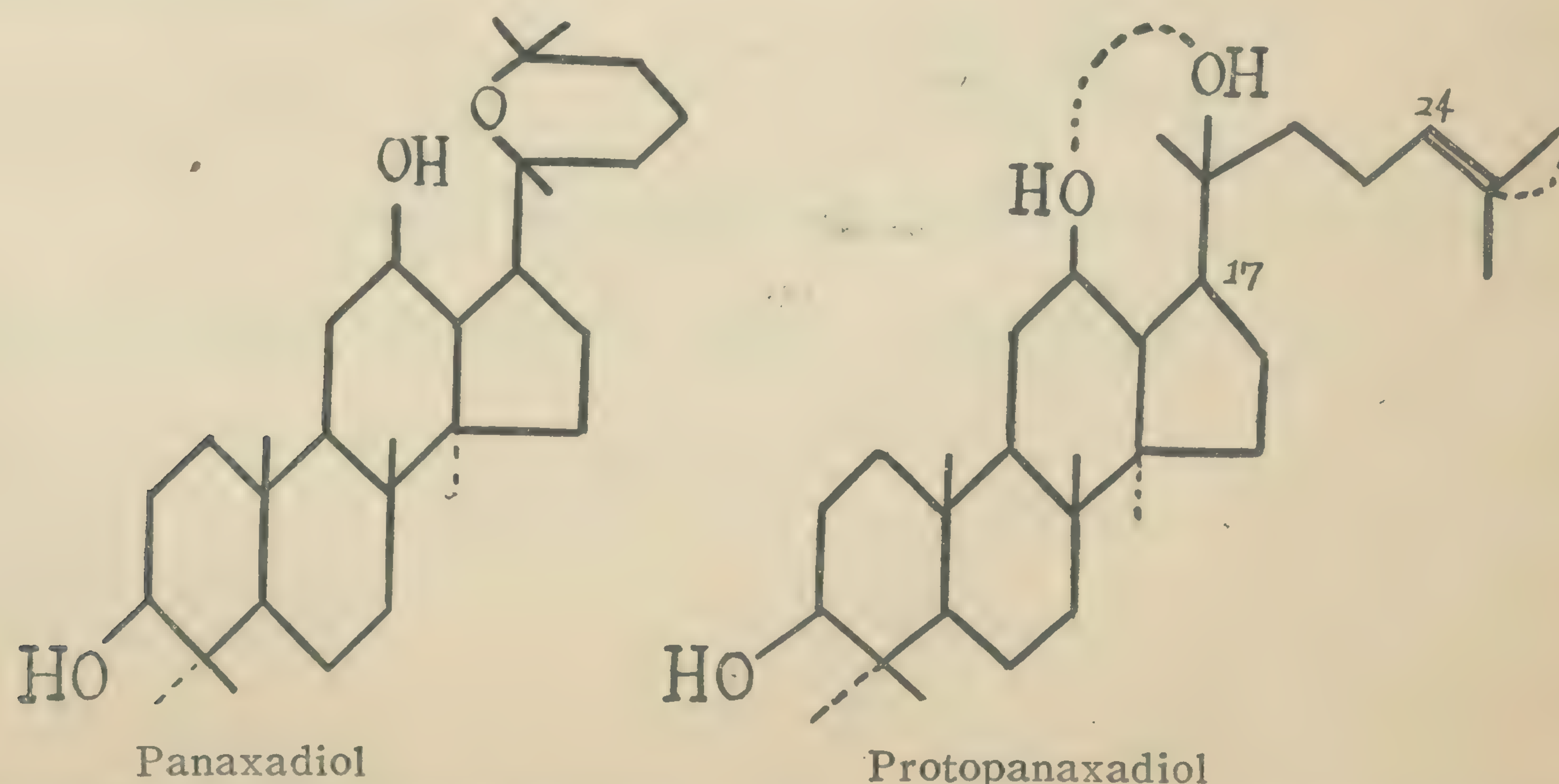
Structure※ of Convallasaponin C

〔Iso-rhodeasapogenin (3)-α-L-rhamnopyranosyl (1→3 rham) -α-L- rhamnopyranosyl (1→2 arab) -α-L-arabopyranoside〕

※ Sugar to, L-series, α-form.

（9）人參皂素 Ginseng saponin:

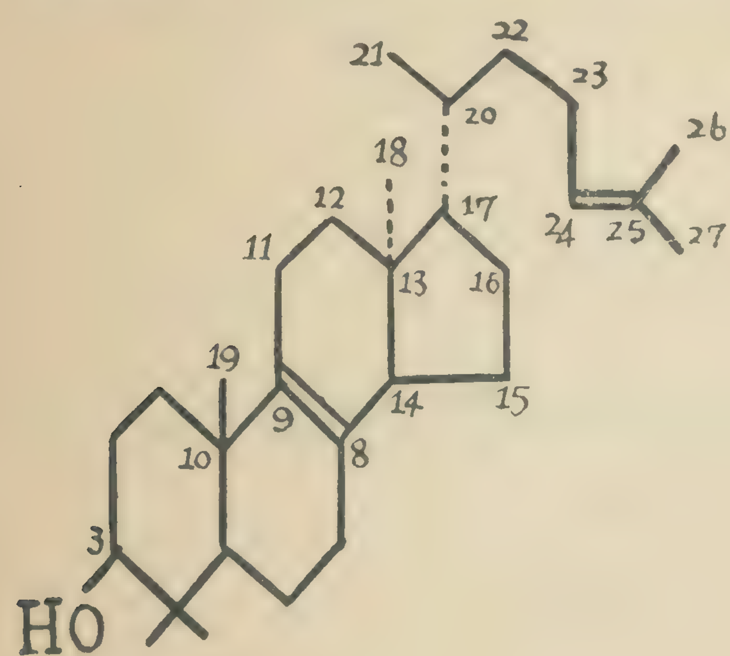
存在於 *Panax ginseng*。[2]



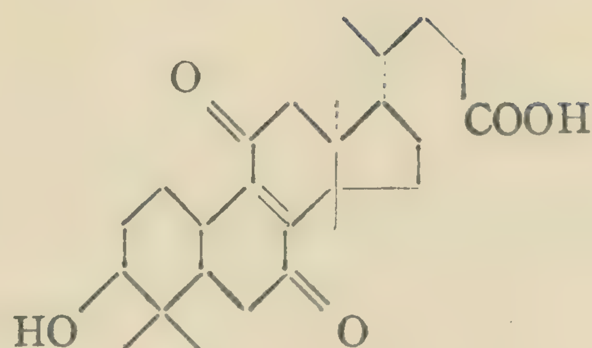
1) 〔M. Kimura, M. Tohma, I. Yoshizawa: Chem. Pharm. Bull. **14**, 50 (1966); **14**, 55 (1966)〕。

2) 〔S. Shibata, O. Tanaka, T. Ando, M. Sado, S. Fushima, T. Ohsawa: Chem. Pharm. Bull. **14**, 595 (1966)〕。

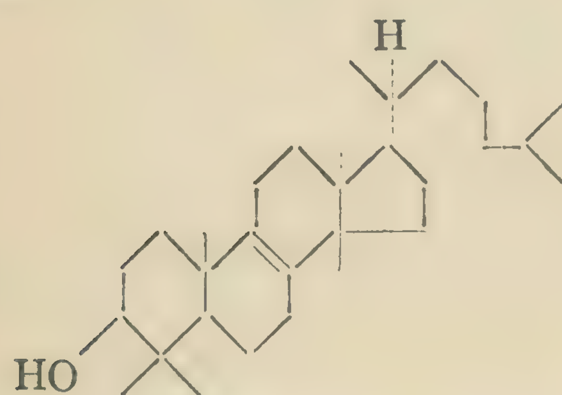
(10) 甘遂之成分 (*Euphorbia sieboldiana*):[1]



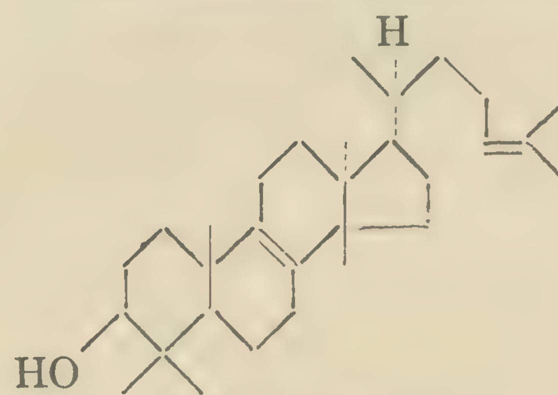
Euphol



β-Euphorbol (mp. 89°～90°C)



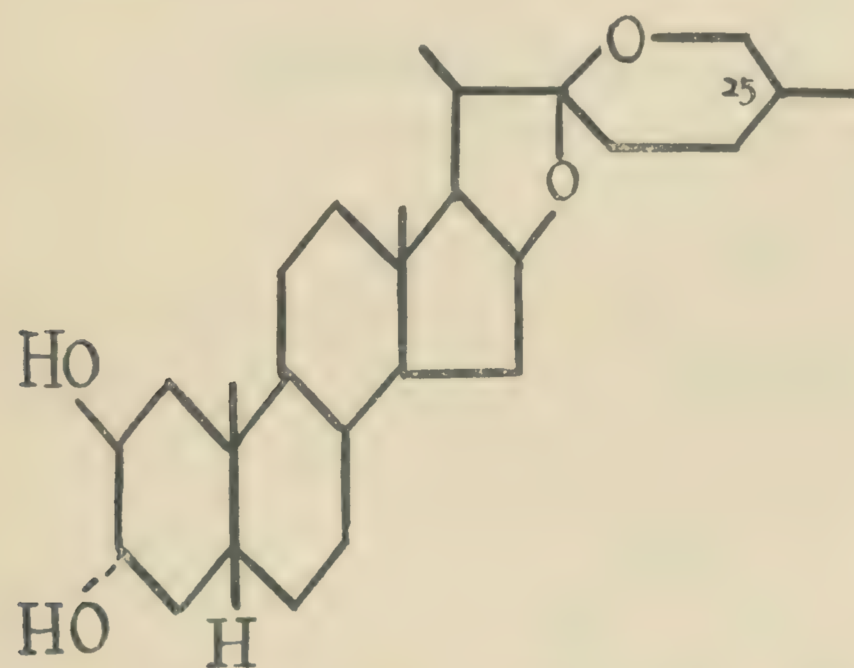
Euphorbol



Tirucallol

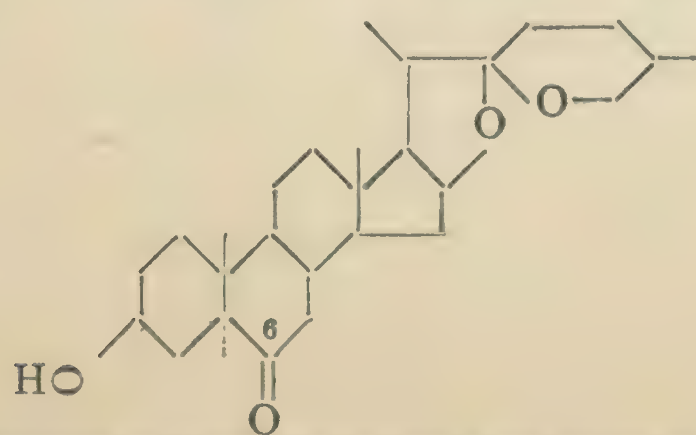
(11) Yonogenin (25-D, 5β-Spirostane-2β, 3α-diol):

$C_{27}H_{44}O_4$；$[\alpha]_D^{20}$ −53°；存在於 *Dioscorea tokoro* 中。[2]



(12) Laxogenin (3β-Hydroxy-25D, 5α-spirostan-6-one):

$C_{27}H_{42}O_4$；mp. 212°C；$[\alpha]_D^{24.5}$−86.3°；存在於 Yamagashū (*Smilax Sieboldi*) 中。[3]

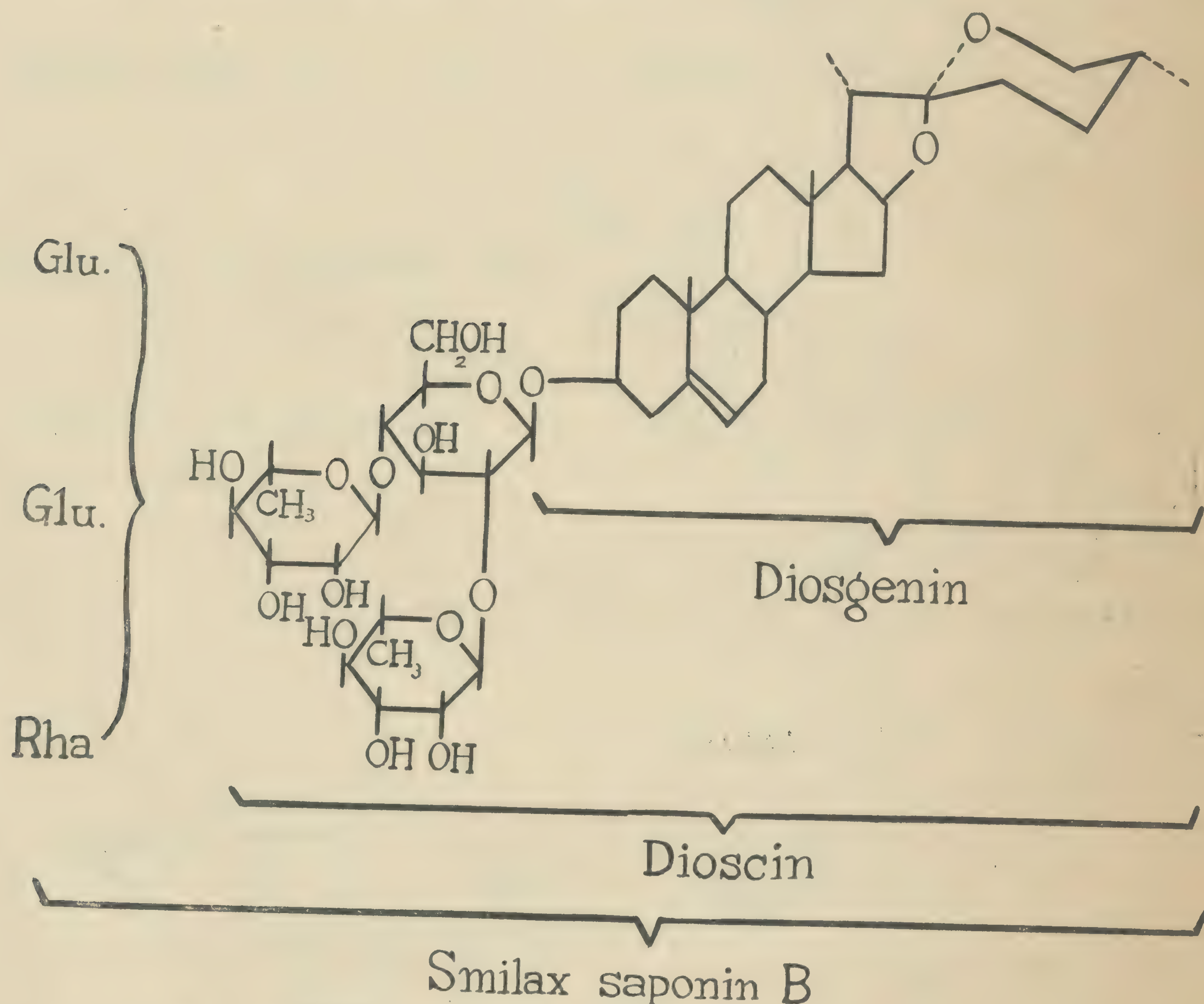


1) 〔村上、竹本、稻垣：藥誌，**75**, 1169, 1171；近藤、畑山、石黑、竹本、村上：藥誌，**87**, 21 (1967)〕。
2) 〔Takeda: Pharm. Bull. Jap. **6**, 532 (1958)〕。
3) 〔赤堀、安田：藥誌，**83**, 557 (1963)〕。

(13) 土茯苓皂素 Smilax soponin:

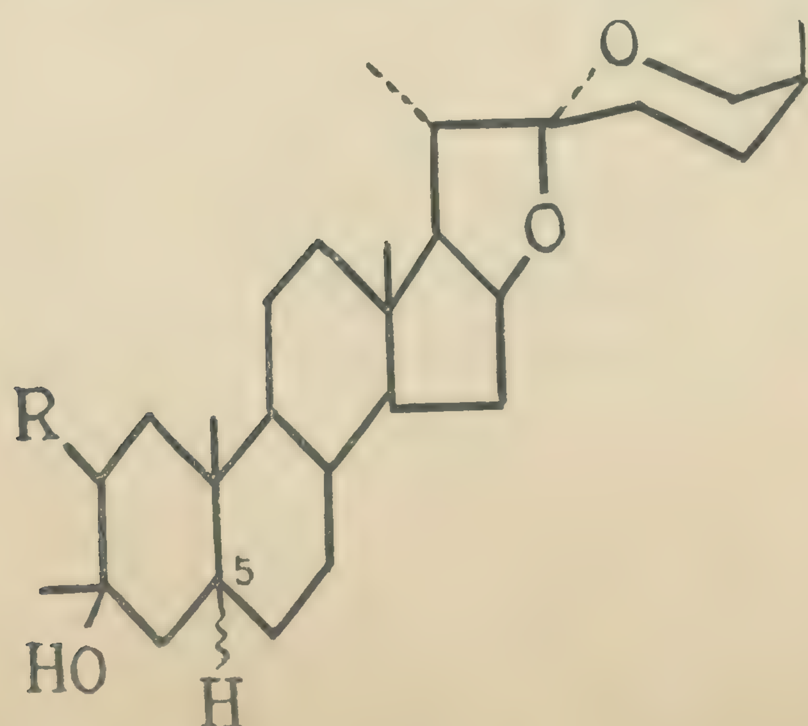
有三種衍化物，即 Smilax saponin A, Smilax saponin B, Smilax saponin C。存在於土茯苓（山歸來，*Smilax china*）中。[1]

Smilax-saponin B 是 Dioscin 與二分子的 Glucose，一分子的 Rhamnose 結合成的；其分子式為 $C_{63}H_{102}O_{30}$，mp. 183°～186°C (decomp.)，$[\alpha]_D -90°$。



(14) 知母皂素 Timosaponin:

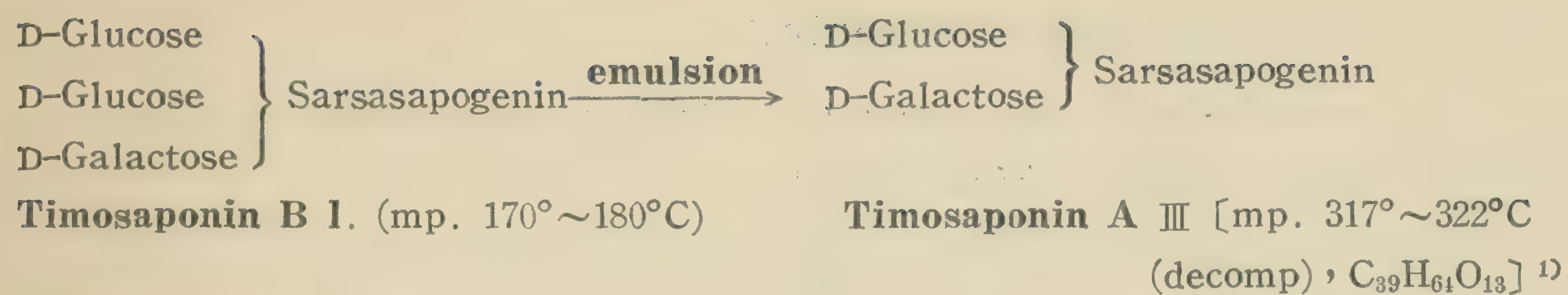
知母 *Anemarrhena asphodeloides* Bunge (*Liliaceae*) 中，Saponin 成分是由 Sarsasapogenin, Markogenin, Neogitogenin 等三種 Aglycones 所成的。



Sarsasapogenin: 5β-H, R=H
Markogenin: 5β-H, R=β-OH
Neogitogenin: 5α-H, R=α-OH

---

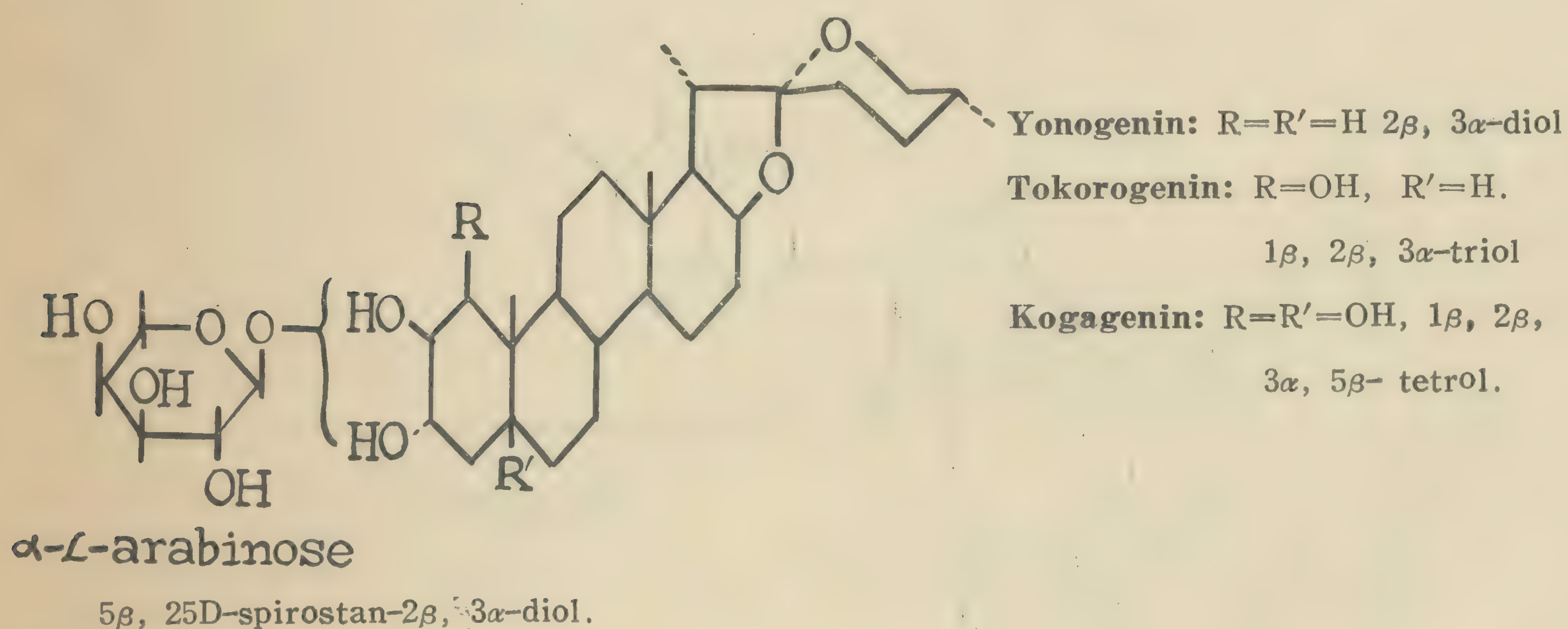
1) 〔川崎、西岡、塚本、三橋：藥誌，**86**，673 (1966)〕。



Timosaponin B I. (mp. 170°～180°C) **Timosaponin A** Ⅲ〔mp. 317°～322°C (decomp)，$C_{39}H_{64}O_{13}$〕[1)]

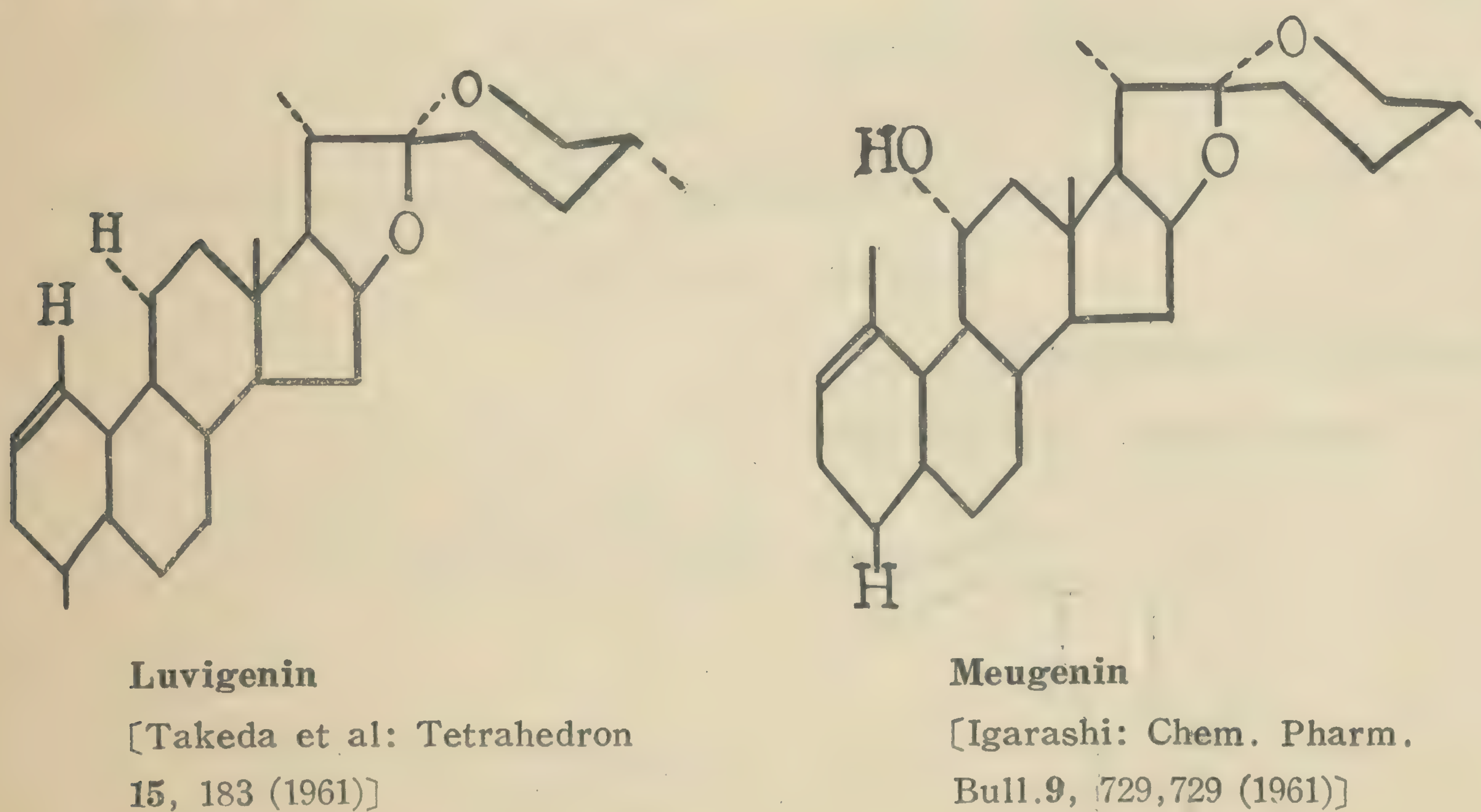
(15) Dioscorea rhizoma 之成分：[2)]

Dioscorea tokoro Makino 之 Saponin，由 Yonogenin, Tokorogenin, Kogagenin 所成。



5β, 25D-spirostan-2β, 3α-diol.

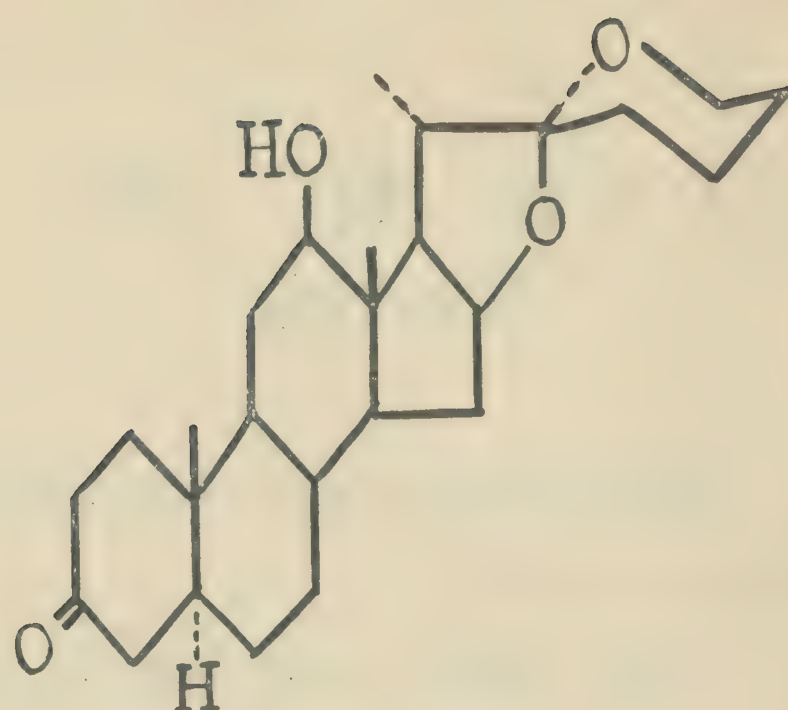
〔附〕 **最近發現之 Steriodal Saponin：**[3)]



Luvigenin
〔Takeda et al: Tetrahedron **15**, 183 (1961)〕

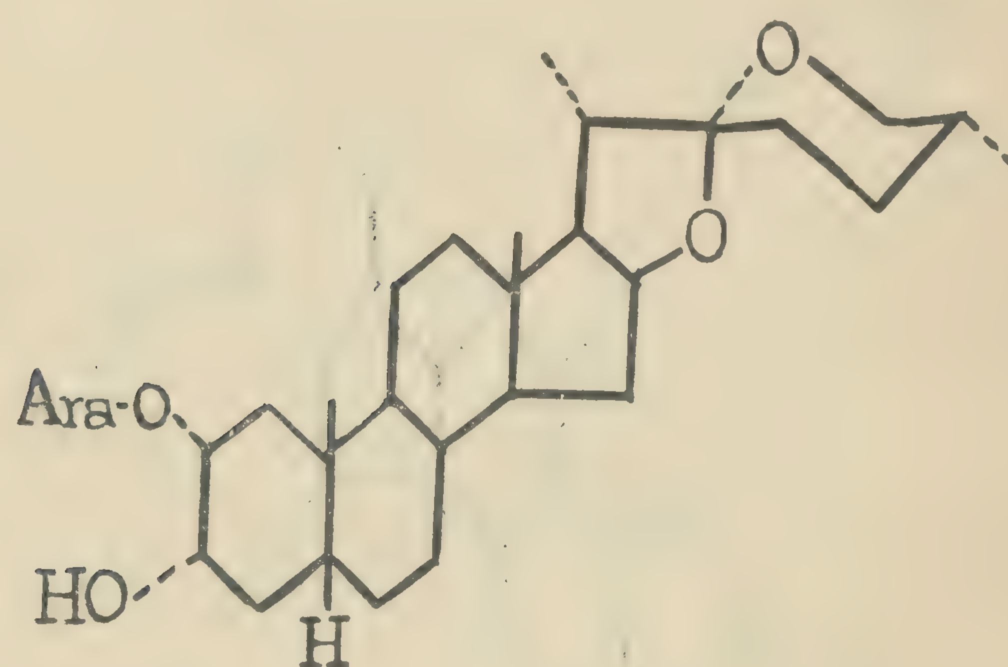
Meugenin
〔Igarashi: Chem. Pharm. Bull.**9**, 729,729 (1961)〕

1) 〔川崎、山內、板倉：藥誌，**83**, (9), 892～896 (1963)〕。
2) 〔山崎、山內：藥誌，**83**, (8), 757 (1963)〕。
3) 〔川崎： Farumashia Vol.2, 343 (1966)〕。



Hispidogen

[Maiti et al: Chem. and Ind. **1965**, 1653]



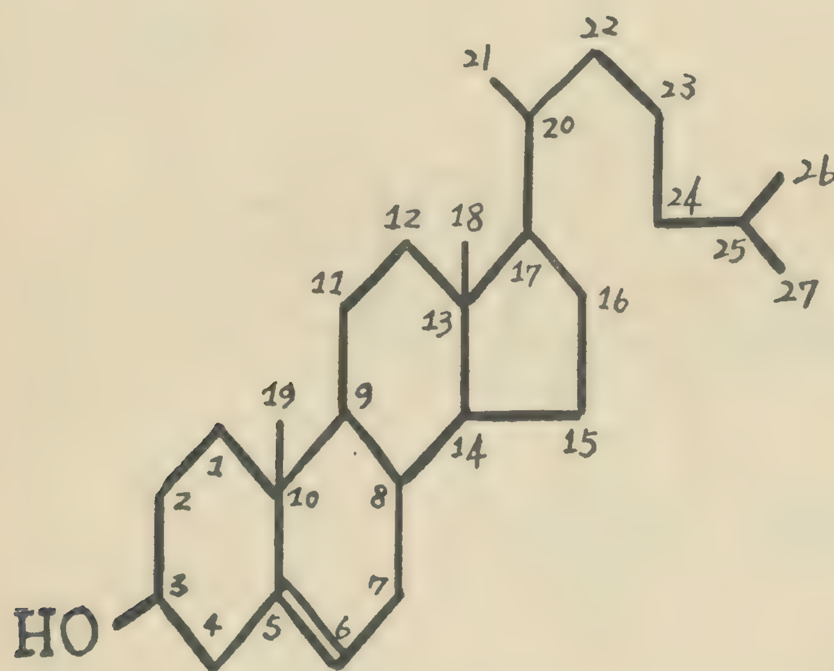
Yononin

[Kawasaki : Tetrahedron **21**, 3633 (1965)]。

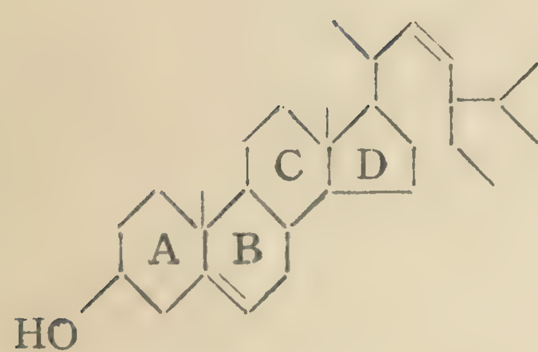
第三十五章　類　固　醇
Steroids

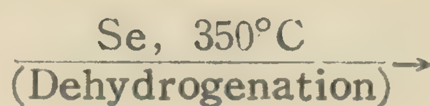
Steroid 廣佈於動植物界，碳數30的 Sterol 甚少，碳數27到29者甚多，以 Sterol 爲基本物質而與 Triterpenoid 有密切關係的化合物。

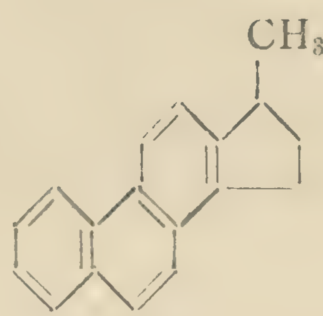
動物界中以 Cholesterol 爲代表，植物界以 Stigmasterol 爲代表，一般含有 Cyclopentenoperhydrophenanthrene 核，通常於碳數第三位有 Hydroxyl group 或 Oxygen (=O)，碳數第十位及第十三位有 Methyl group，第十七位接側鏈。經硒 (Se) 乾餾後生成 17-Methylcyclopenteno-phenanthrene。



Cholesterol.







Stigmasterol

Methylcyclopentenophenanthrene
(Diels hydrocarbon)

Diels hydrocarbon [1]；Steroid 於植物界中往往呈 Sterol, Steroidal saponin, Cardiotonic glucoside, Steroidal alkaloid 的形態存在。於動物界中則呈 Sterol, Cholic acid, Corticosteroid, Sex hormones 等存在。

※　呈色反應：

a.　Salkowski Reaction:

Sample 之 Chloroform solution，加入同容之 conc. H_2SO_4，振盪後靜置，於 Chloroform 層有紅色反應，H_2SO_4 層有綠色的螢光反應。

1)〔Diels: Ber. 68, 267 (1935)〕。

b. Tschugaef Reaction:

Sample 之Glacial acetic acid 液，加入 Acetylchloride 及少量之 Zinc chloride 加熱，則呈色由淡紅色至紅紫色，其呈色相當敏銳。

c. Liebermann Burchard Reaction:

呈色與 Triterpenoid 相似，顏色的變化較快而已。

1. 固 醇
Sterols

動植物界分佈極爲廣泛，爲無色不溶於水之結晶，有旋光性，易溶於Alcohol, Chloroform。

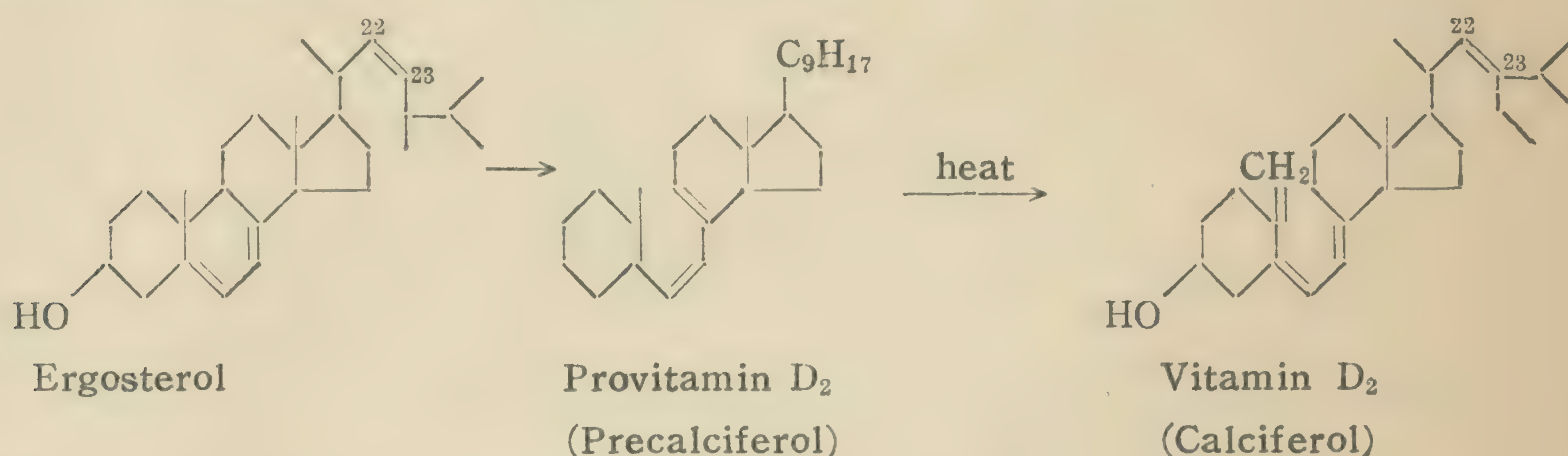
(1) 膽固醇 Cholesterol (Δ^5-Cholesten-3β-ol):

$C_{27}H_{46}O$; mp. 149°C ；存在於動物體之副腎皮質、膽汁、膽石；植物界存在於紅藻類植物體中。[1]

(2) 麥角固醇 Ergosterol (Provitamin D_2):

$C_{28}H_{44}O$; mp. 163°C ; 存在於麥角菌 *Claviceps pvrpures*，椎茸、茯苓 *Pachyma hoelen*，猪苓 *Polyporus umbellatus* 中。

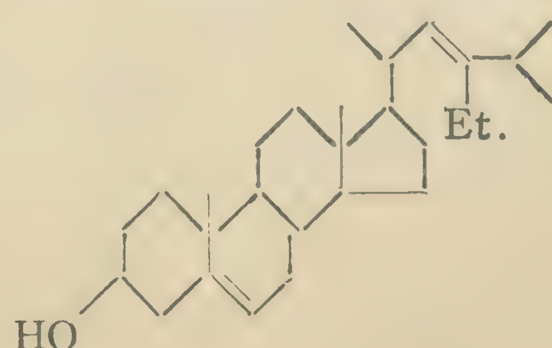
Ergosterol 在紫外線照射下，生成 Vitamin D_2。



Ergosterol　　Provitamin D_2 (Precalciferol)　　Vitamin D_2 (Calciferol)

(3) 豆固醇 Stigmasterol:

$C_{29}H_{48}O$; mp. 170°C ; 存在於 Calabar beans (*Physostigma venenosum*)，大豆種子油，升麻 *Cimicifuga foltida* var. *intermedica* ；山當歸 (*Angelica hirsutiflora*)。[2]



(4) 麥胚固醇 Sitosterol:

1) 〔津田、赤木、岸田：Science **126**, 927 (1957)〕。
2) 〔顏、張、李：臺藥誌投稿中〕。

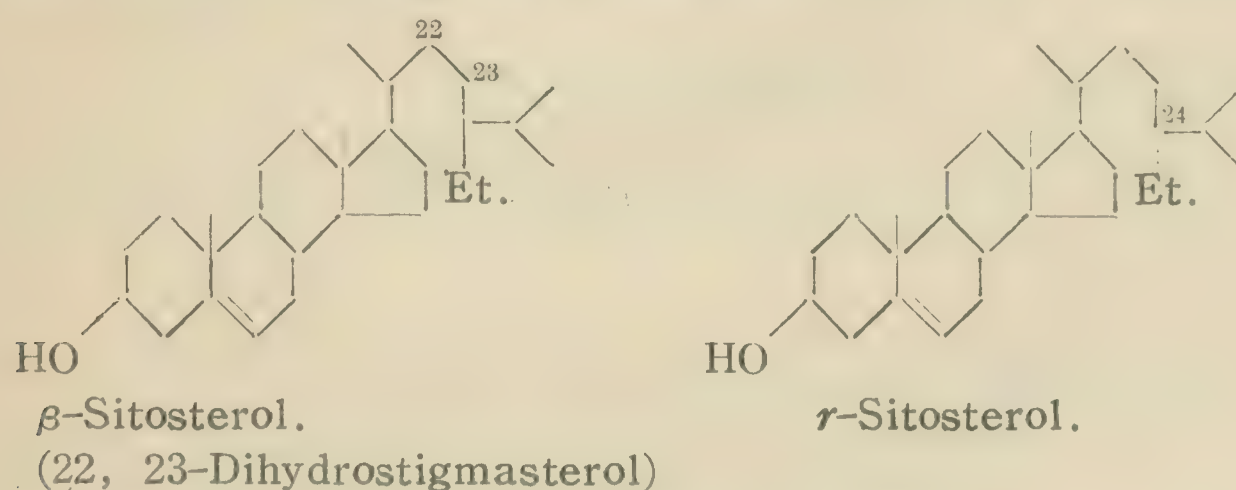
α_1 : $C_{29}H_{48}O$; α_2 : $C_{30}H_{50}O$; α_3 : $C_{29}H_{48}O$; β : $C_{29}H_{50}O$; γ : $C_{29}H_{50}O$ 等之混合物於植物種子中分佈極廣，尤以 β-Sitosterol 爲最。對於糖尿病老鼠之降血糖作用，功效良好。[1]

由 Stigmasterol 之部份氫化，可以得到 β-Sitosterol ，天然存在於大豆油，八角蓮 *Podophyllum pleianthum*[2]；芍藥 *Paeonia lactiflora*；人參 *Panax ginseng* ；化石草 *Orthosiphon stimineus*[3] ；連錢草 *Glechoma hederacea*[4] ；大葉麥門冬 *Ophiopogon japonicus*；黃耆 *Astragalus mongholicus*[5] ；水丁香 *Jussiaea erecta*[6] ；紫羊蹄甲 *Bauhinia purpurea* 等。

又枸杞葉 *Lycium chinense*[7] 中含有 β-Sitosterol-β-D-glucoside。

β-(β-Sitosteryl)-D-glucoside 則存在於半夏 *Pinellia ternata* 中。[8]

γ-Sitosterol 存在於大豆油中，是 β型的 24-Epimer。

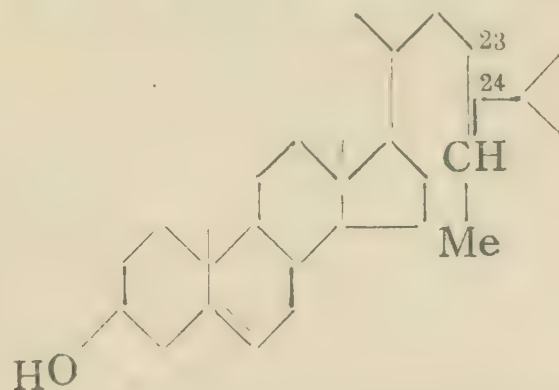


β-Sitosterol.
(22, 23-Dihydrostigmasterol)

γ-Sitosterol.

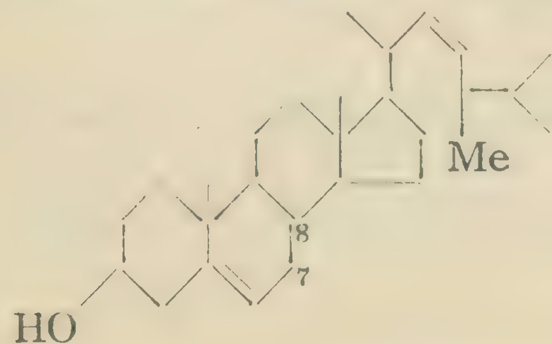
(5) 黑藻固醇 Fucosterol:

$C_{29}H_{48}O$; mp. 124°C ; $[\alpha]_D = -38°$; 存在於 *Fucus* 屬，*Pelvetia* 屬， *Cladophora* 屬等之綠藻類植物的代表性之 Sterol，氫化後可得到 Stigmasterol 。



(6) 菜子固醇 Brassicasterol (7,8-Dihydroergosterol):

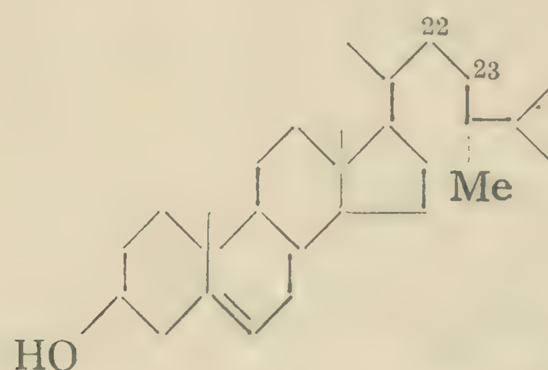
$C_{28}H_{26}O$; mp. 148°C ; 存在於 *Brassica rapa* 中，氫化後生成 Ergosterol。



1) 〔林、吳、徐、王、莊：臺醫誌，**66**, 58 (1967)〕。
2) 〔柴田等：藥誌，**82**, 777 (1962)〕
3) 〔竹本、米谷：藥研，**29**, 40 (1957)〕
4) 〔竹本：藥誌，**86**, 1162 (1966)〕
5) 〔溝口、安淵、宮脇、東：生藥，**18**, 73 (1964)〕
6) 〔許、陳、石：臺藥誌，**17**, 19 (1965)〕
7) 〔今井、村田、藤岡、後藤：藥誌，**83**, 1092 (1963)〕
8) 〔尾關：藥誌，**82**, 766 (1962)〕。

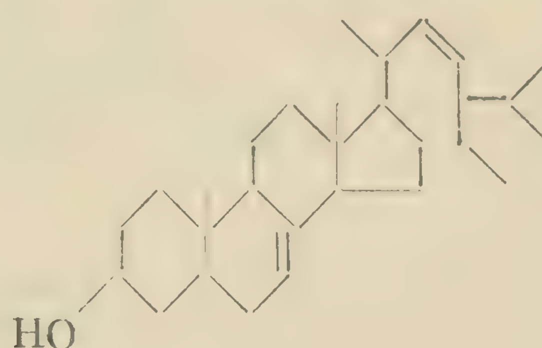
(7) **菜子油固醇 Campesterol** (22, 23-Dihydrobrassicasterol):

$C_{28}H_{48}O$；mp. 153°C；存在於 *Brassica campestris*，小麥等。



(8) **α-Spinasterol:**

$C_{29}H_{48}O$；mp· 208°C；$[\alpha]_D -3°$；存在於 *Spinacia oleracea,* Alfalfa 種子油，Senega root，桔梗 *Platycodon grandiflorum* (*Campanulaceae*)。[1]

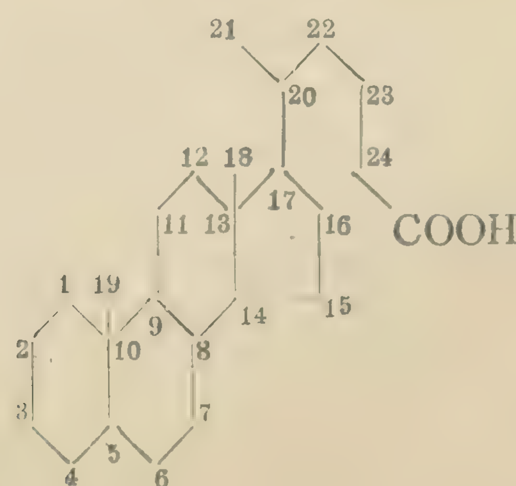


2. 膽 酸
Cholic Acid, Bile Acid

是動物體膽汁分泌的 Cholanic acid 之 Hydroxy derivatives，由肝臟，Cholesterol 分解可得。

一般於膽汁中，與 Glycine H_2NCH_2COOH, Taurine $H_2NCH_2CH_2SO_3H$, Peptide 結合成鈉鹽存在。

於腸管中是水不溶性的物質，乳化劑及酵素可促進其與脂肪等之吸收。



Cholanic acid

1) 〔伊藤、西本、名取、池川：生藥誌，18, 16 (1964)〕。

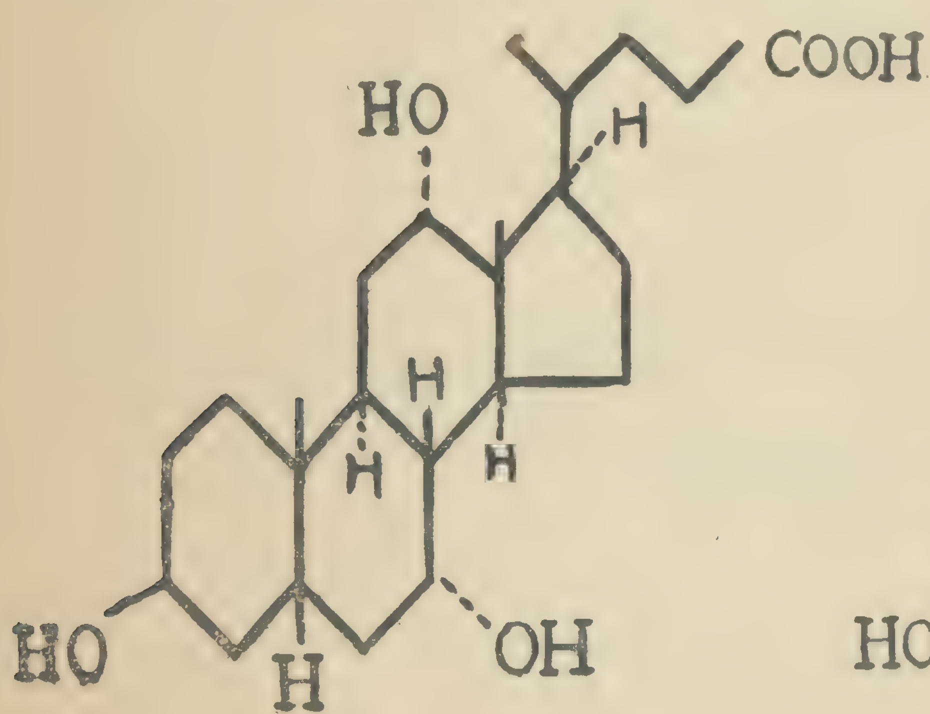
※ 呈色反應：

1) Pettenkofer Reaction:

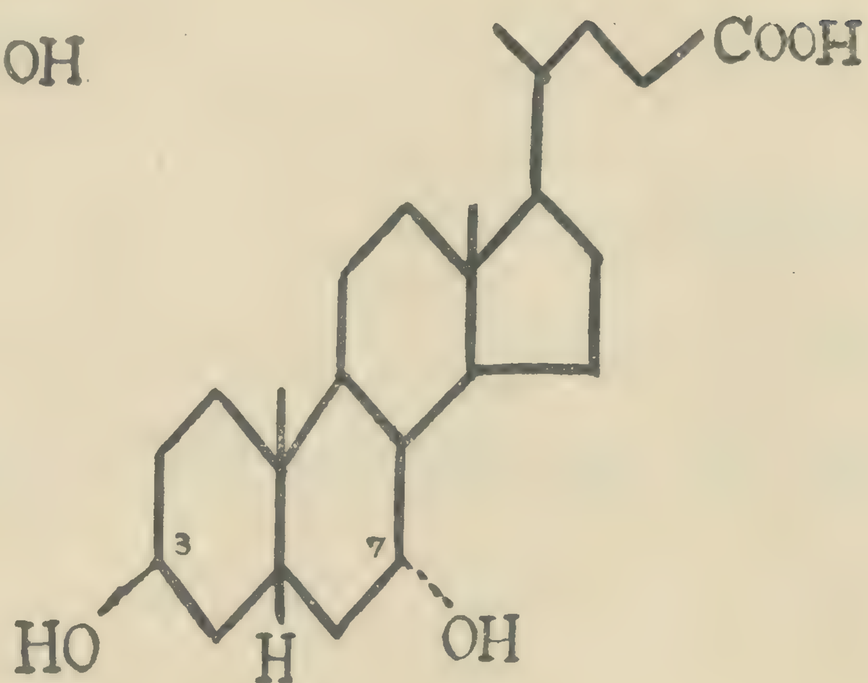
膽汁酸之水溶液，加入濃硫酸及糖或 Aldehyde，有呈色反應。

2) Hammarsten Reaction:

特定於膽酸與濃汁鹽酸，起紫色反應。



Cholic acid



Chenodecxyl cholic acid

※ Bile acids

Components	—OH	m . °C	[α]D	Origins
A. Monohydroxy acids $C_{24}H_{40}O_3$				
Lithocholic acid	3α	184～186	+32	人、兎
3-β-Hydroxy-lithocholic acid	3β	177		合成
B. Dihydroxy acids $C_{24}H_{44}O_4$				
α-Hydroxycholic acid	3α : 6α	197	+8	豚 (G) 牡豚
β-Hydroxycholic acid	3β : 6α	190	+5	牡豚 (去勢)
Chenodeoxycholic acid	3α ; 7α	140	+11	人、牛、熊
Ursodeoxycholic acid	3α ; 7β	203	+57	熊 (T)
Deoxycholic acid	3α : 12α	177	+53	人 (G.T.) 牛(G)鹿、犬
Bufodeoxycholic acid				蟾蜍 (T)
α-Lagodeoxycholic acid		156～157	+80	兎 (G)
C. Trihydroxy acid $C_{24}H_{40}O_4$				
Cholic acid	3α : 7α : 12α	196～198	+37	人 (G.T.) 牛 (G) 蛇 (T) 魚 (T)
β-Phocaecholic acid	3 : 7 : 23	223	+27	
Nutriacholic acid		198		

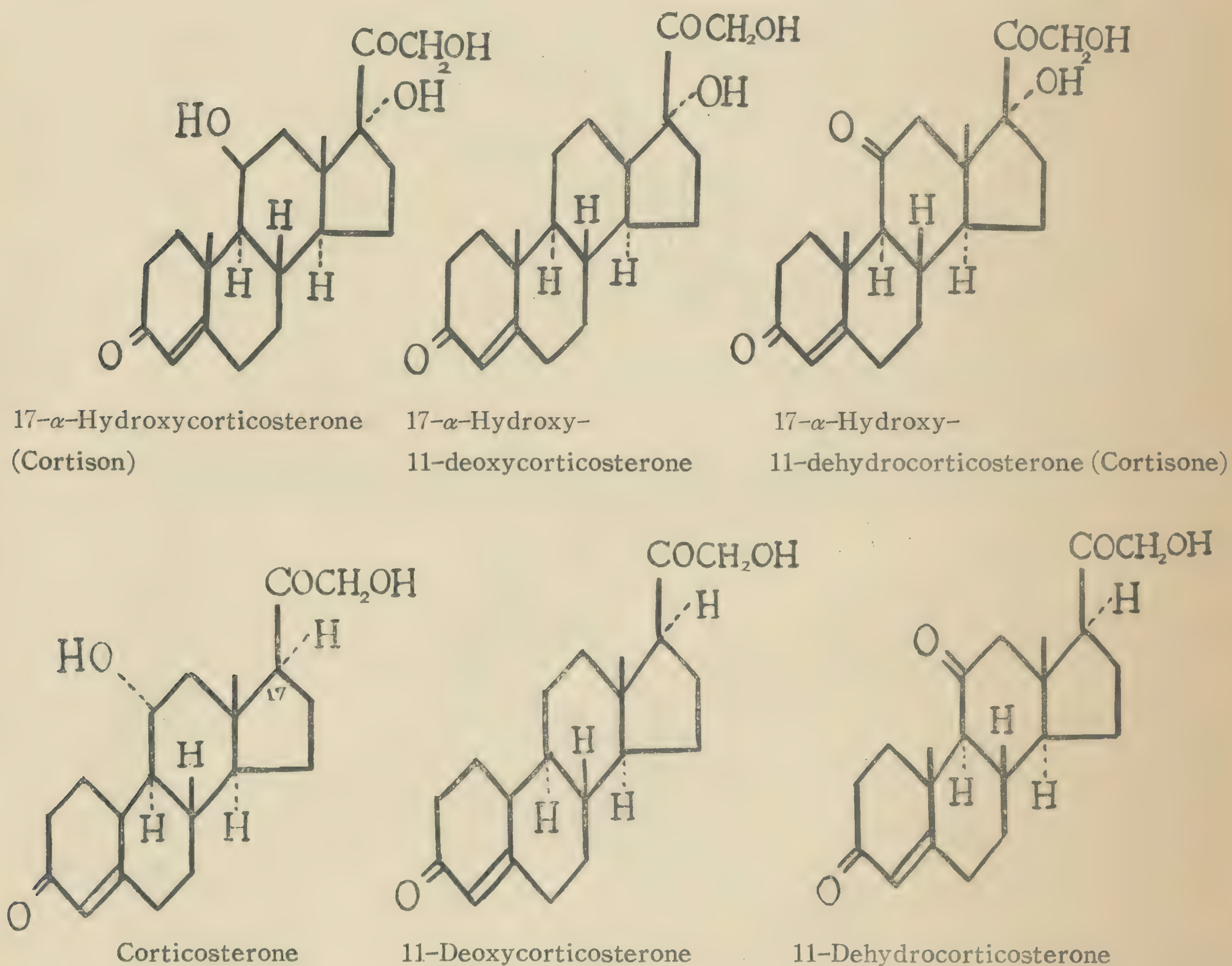
※ Conjugated acid=G=Glycine

T=Taurine　　Lithos=stone　　Cheno=goose

Hyo=swine　　Urous=bear

3. 皮質類固醇
Corticosteroids; Adrenal Steroids

近來被注目的 Corticosteroid 已經有30多種被用來治療 Addison's disease ，其功用以 Corticosterone 及 Deoxycorticosterone 爲最强，下列六種是副腎抽出的對動物有延命效果之 Corticosteroid。



17-α-Hydroxycorticosterone (Cortison)　17-α-Hydroxy-11-deoxycorticosterone　17-α-Hydroxy-11-dehydrocorticosterone (Cortisone)

Corticosterone　11-Deoxycorticosterone　11-Dehydrocorticosterone

4. 性　激　素
Sex Hormones

Sex hormone 純粹性的化學分離，始自於1929年， Doisy, Butenandt 等分別在孕婦的尿中分離出 Estrone, $C_{18}H_{22}O_2$ ，的結晶，1931年 Butenandt, Tscherning 由男人尿中分離出 Androsterone, $C_{19}H_{30}O_2$。

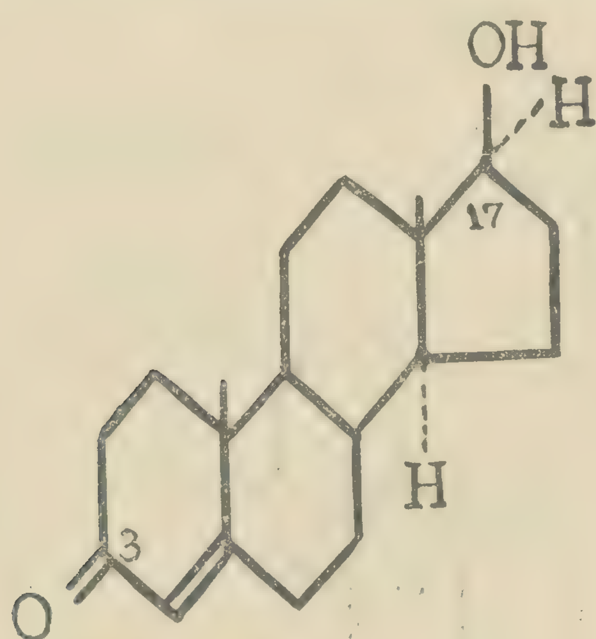
其後多性之性激素之發現，至今已有十多種物質分別被分離其氧化還原的衍化物皆有性激素作用。

植物界中，Sex hormone 被檢出尙很稀少，例如：Sarsa root, Testosterone, *Salix* genus 等可證明出 Estrone 的存在。

(1) 雄性激素 (Androgens):

a. **Testosterone** (Androst-4-en-17β-ol-3-one)

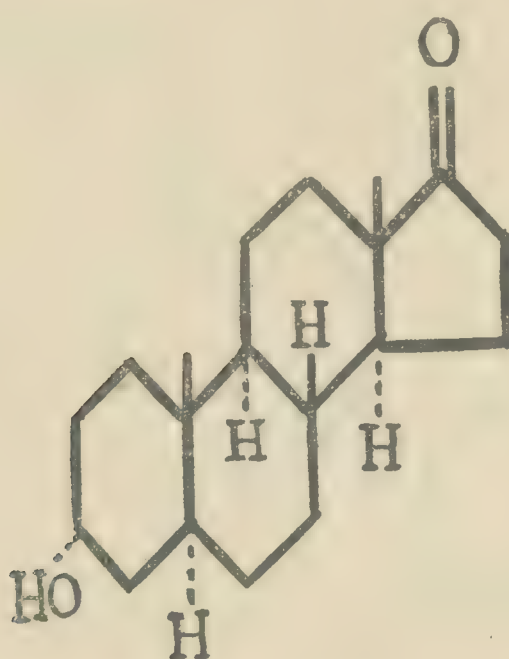
$C_{19}H_{28}O_2$；mp. 154.6°C；是存在於男尿中，天然或合成的最强之雄性激素。



b. **雄性酮激素 Androsterone** (Androstan-3-α-ol-17-one)

$C_{19}H_{30}O_2$；mp. 185°C。

※ Androstane 系者沒有二重結合，但 Androstene 系者則有二重結合。

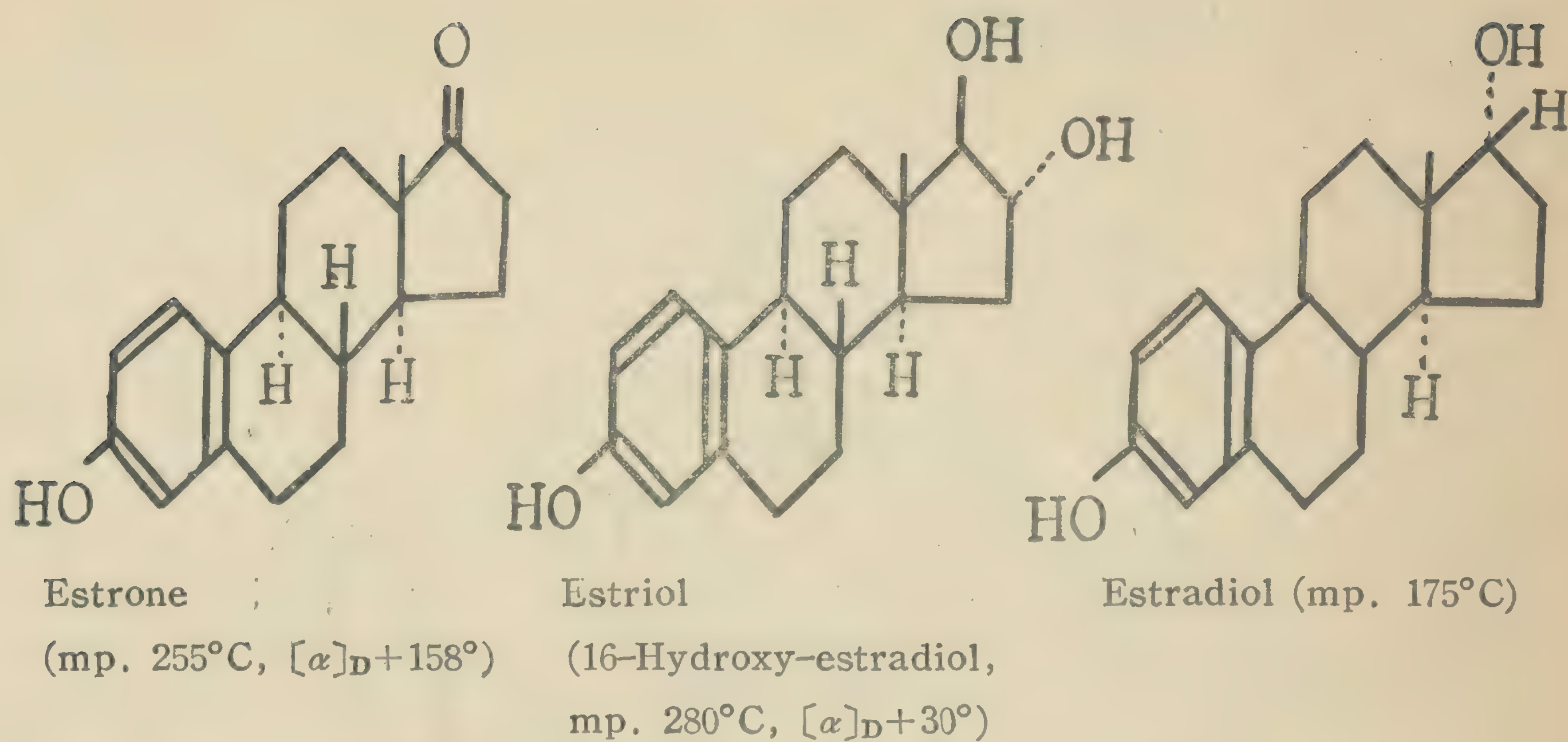


(2) 雌性激素 (Estrogen):

Estrogen 是卵巢濾胞所產生促進卵巢黃體產生的物質，濾胞激素 Follicle hormone 是性週期中的激情素，黃體激素 Corpus luteum hormone 是受精卵於子宮內膜中的附着床，是妊娠過程所必須；所以 Estrogen 在治療上，有排除更年期障害，阻止習慣性流產及月經異常所必須。

這種激素大量存在於孕婦之排尿中。

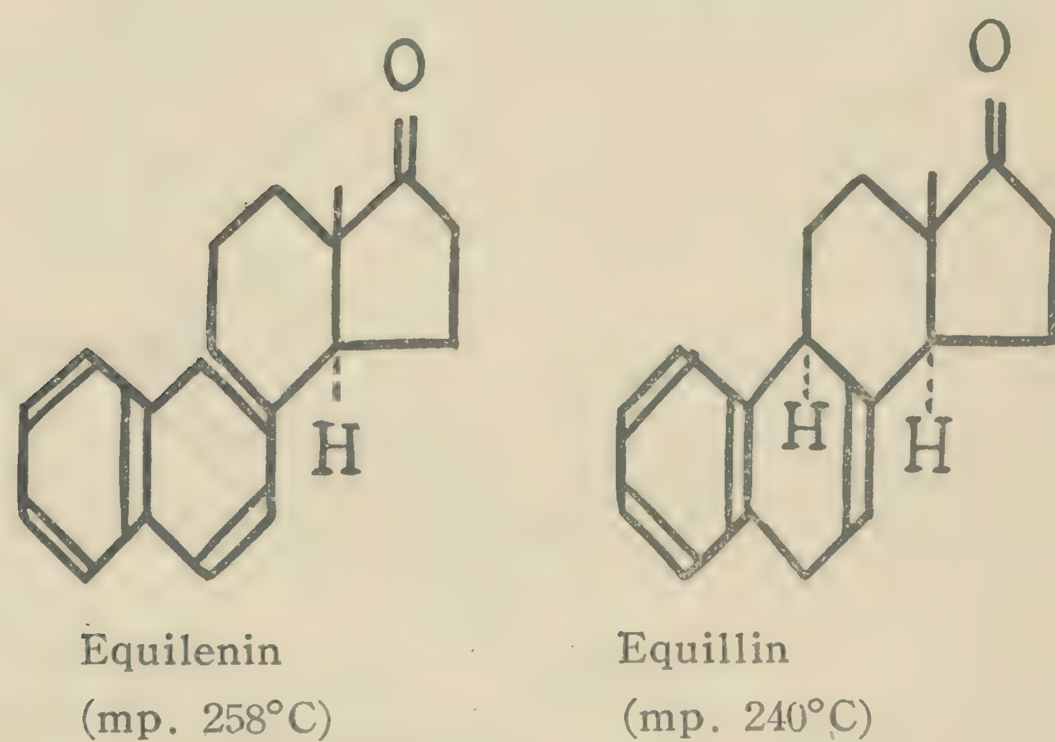
a. **卵泡激素 Follicle hormone**



Estrone
(mp. 255°C, [α]$_D$+158°)

Estriol
(16-Hydroxy-estradiol,
mp. 280°C, [α]$_D$+30°)

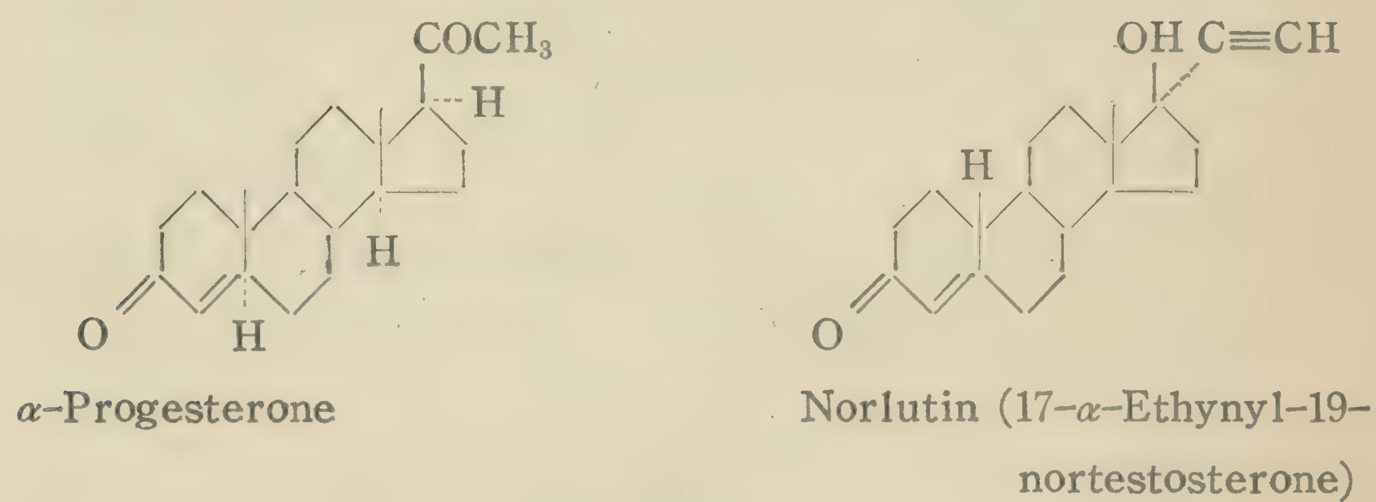
Estradiol (mp. 175°C)



Equilenin
(mp. 258°C)

Equillin
(mp. 240°C)

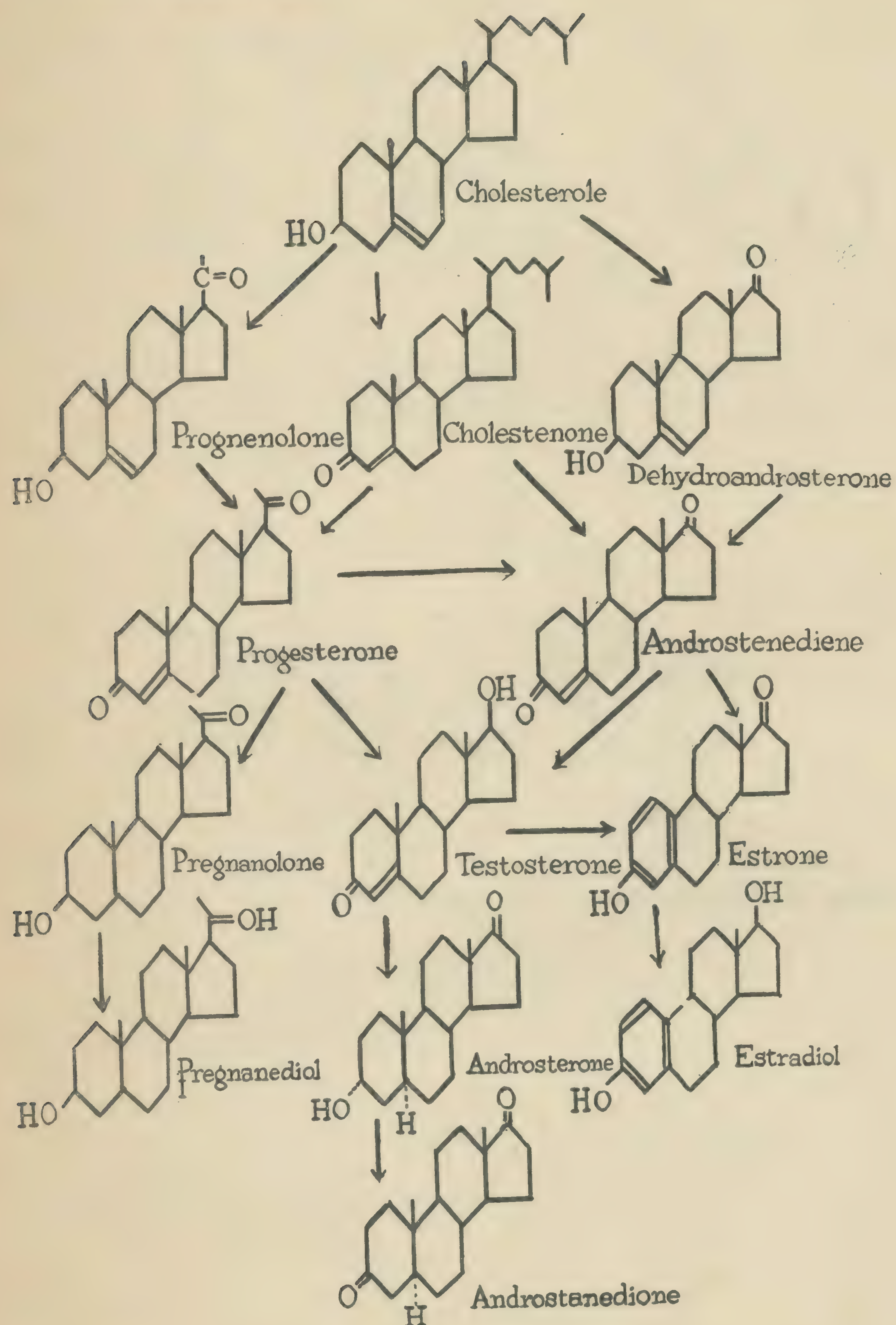
b. Corpus luteum hormone (Yellow body hormone):



α-Progesterone

Norlutin (17-α-Ethynyl-19-nortestosterone)

※ **Sex hormone 構造上之關係：**



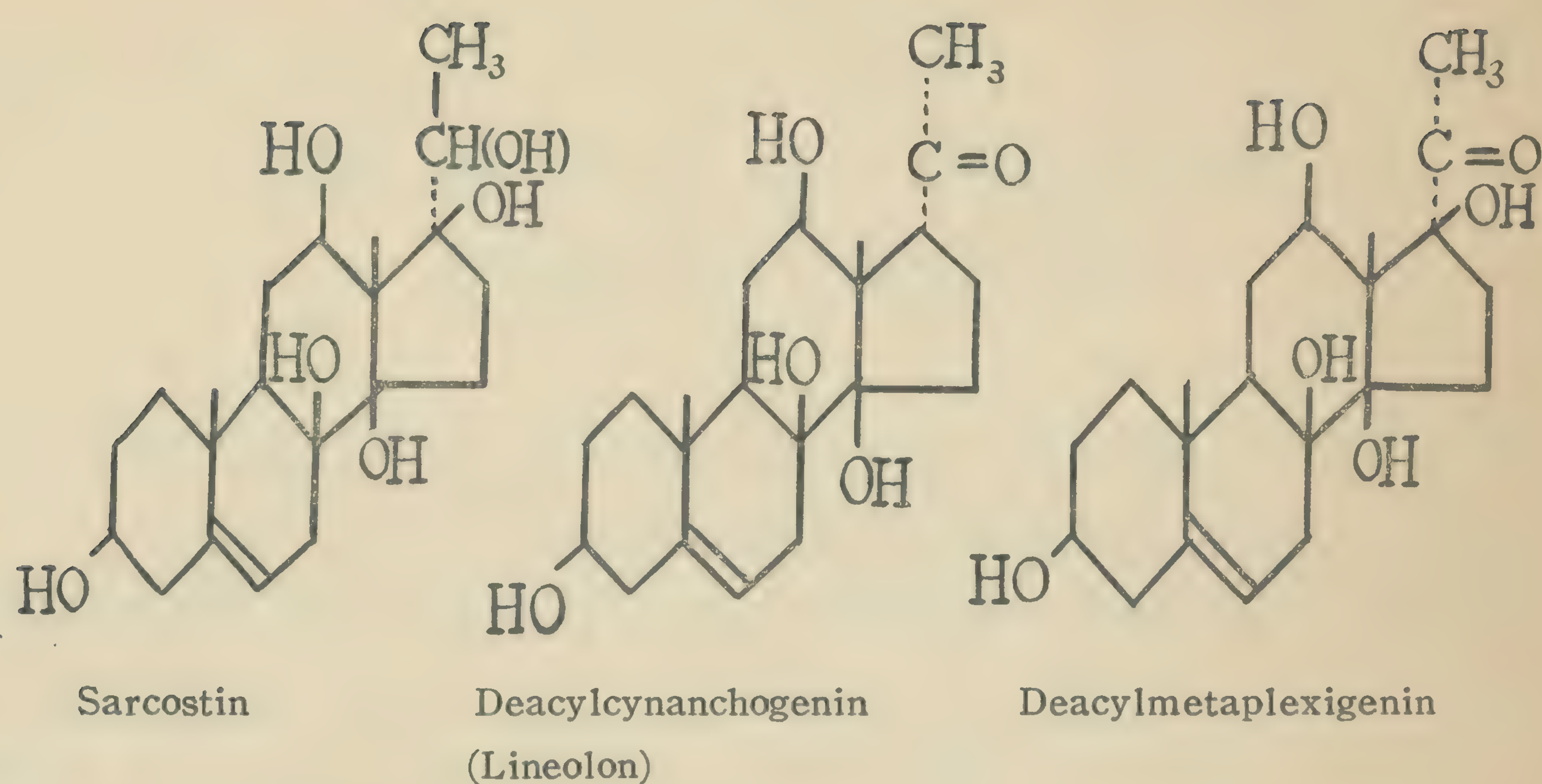
〔附〕植物之激素成分

a. Pregnane compounds:

存在於 Koikema (*Cynanchum wilfordi, Asclepiadaceae*)。[1]

---

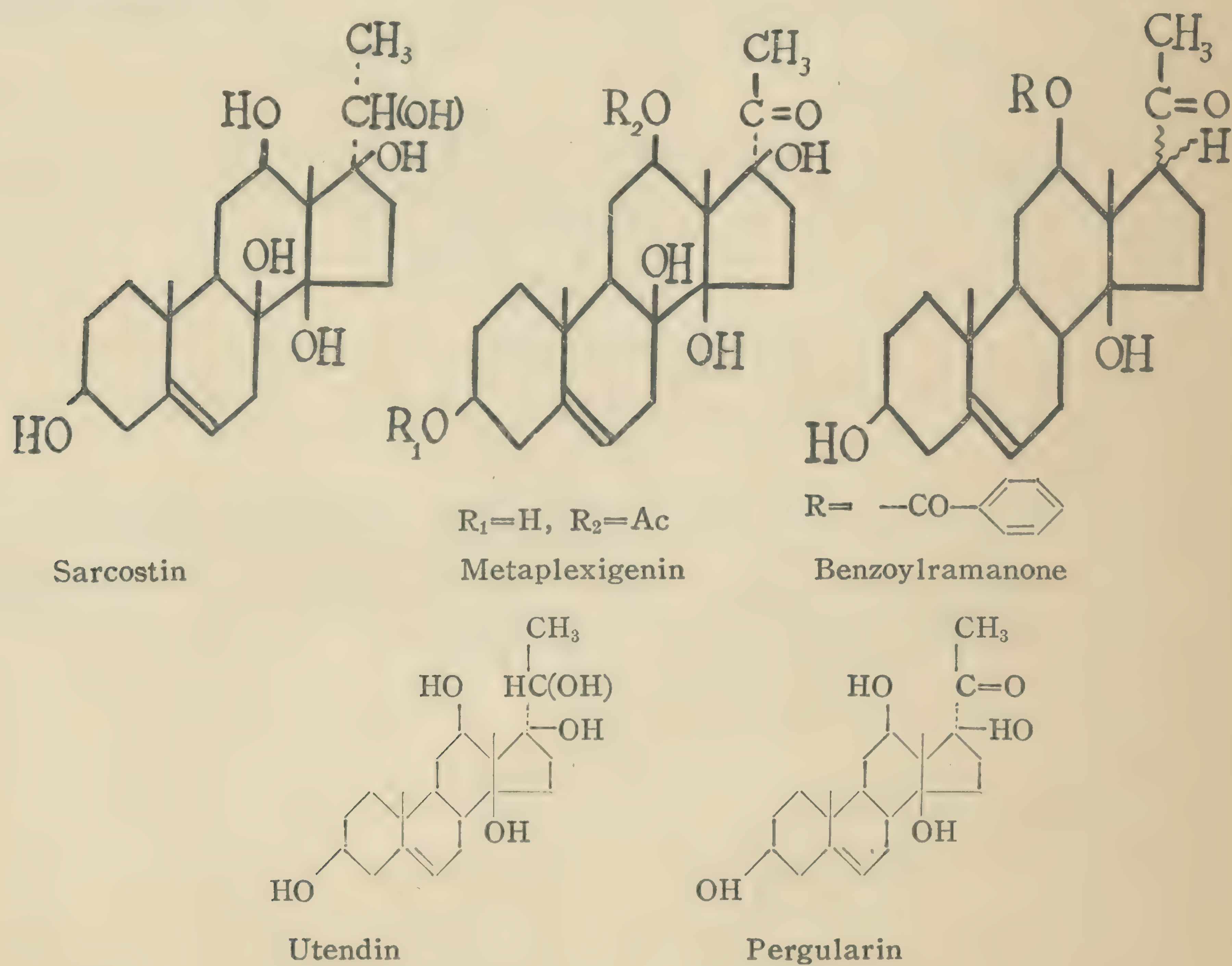
1) 〔H. Mitsuhashi, K. Sakurai, T. Nomura, N. Kawahara: Chem. Pharm. Bull. **14**, 712 (1966)〕。



Sarcostin　　Deacylcynanchogenin (Lineolon)　　Deacylmetaplexigenin

b. Metaplexis japonica 之激素成分：[1]

存在於 stem, leaves, roots 中。



Sarcostin

R_1=H, R_2=Ac
Metaplexigenin

R= —CO—⟨benzene⟩
Benzoylramanone

Utendin　　Pergularin

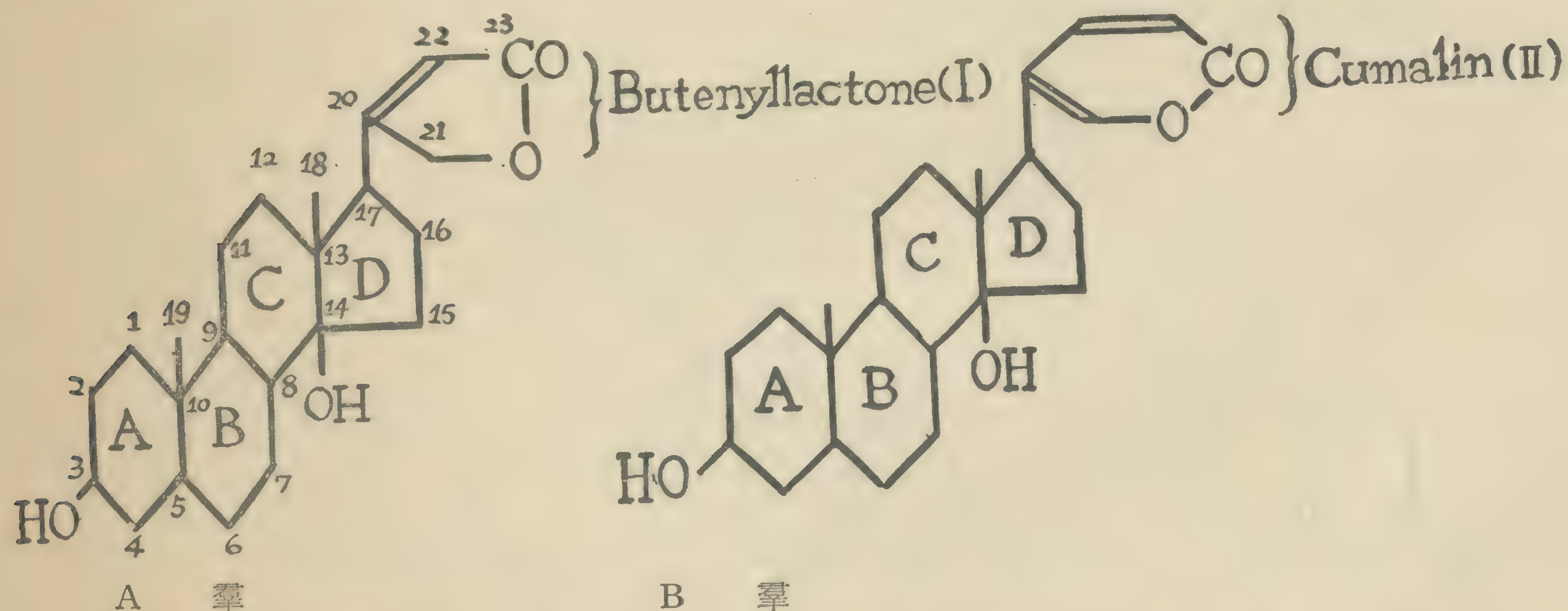
---

1) 〔H. Mitsuhashi, T. Nomura, M. Hirano: Chem. Pharm. Bull., 14, 717 (1966)〕。

第三十六章 强心配醣體[1]
Cardiotonic Glycosides

强心配醣體是Steroid glycosides，主要分佈於 *Apocynaceae, Liliaceae, Ranunculaceae, Scrophulariaceae* 等植物中，尤以 *Digitalis* 爲主要的原料。

其化學構造中，D環上附有碳數爲四或五的 Lactone ring 爲其 側鏈，這是强心配醣體的特點。碳數爲四的 Lactone ring 是 Butenyllactone ring (Ⅰ,A羣)，碳數爲五的 Lactone ring 則爲 Cumalin ring(Ⅱ,B羣)，屬於B羣的强心配醣體有 *Scilla* (*Liliaceae*), *Helleborus* (*Ranunculaceae*)，蟾酥的成分；其他的皆屬於A羣。



A 羣　　　　B 羣

强心配醣體可溶於水及乙醇，難溶於其他一般的有機溶媒。含有配醣體的一般植物，通常利用 Ether, Hexane 等溶媒除去脂肪及樹脂等，再以 Methanol 或 Ethanol 抽取，以鹽基性醋酸鉛除去 Saponin，而後以 Chloroform, Water 精製及再結晶。

※ 呈色反應：

1. Keller Kiliani reaction:

   是 2-Deoxysugar 的呈色反應。

2. Legal test. (前述)

3. Baljet reaction.

   試料 1mg. 加入 1ml. 之 Picric acid 試液，則慢慢有橙紅色的呈色反應。

   Picric acid 試液是由1% Picric acid 的 Ethanol solution 及10%之 NaOH solution 等量混合而成的。

4. Raymond reaction.

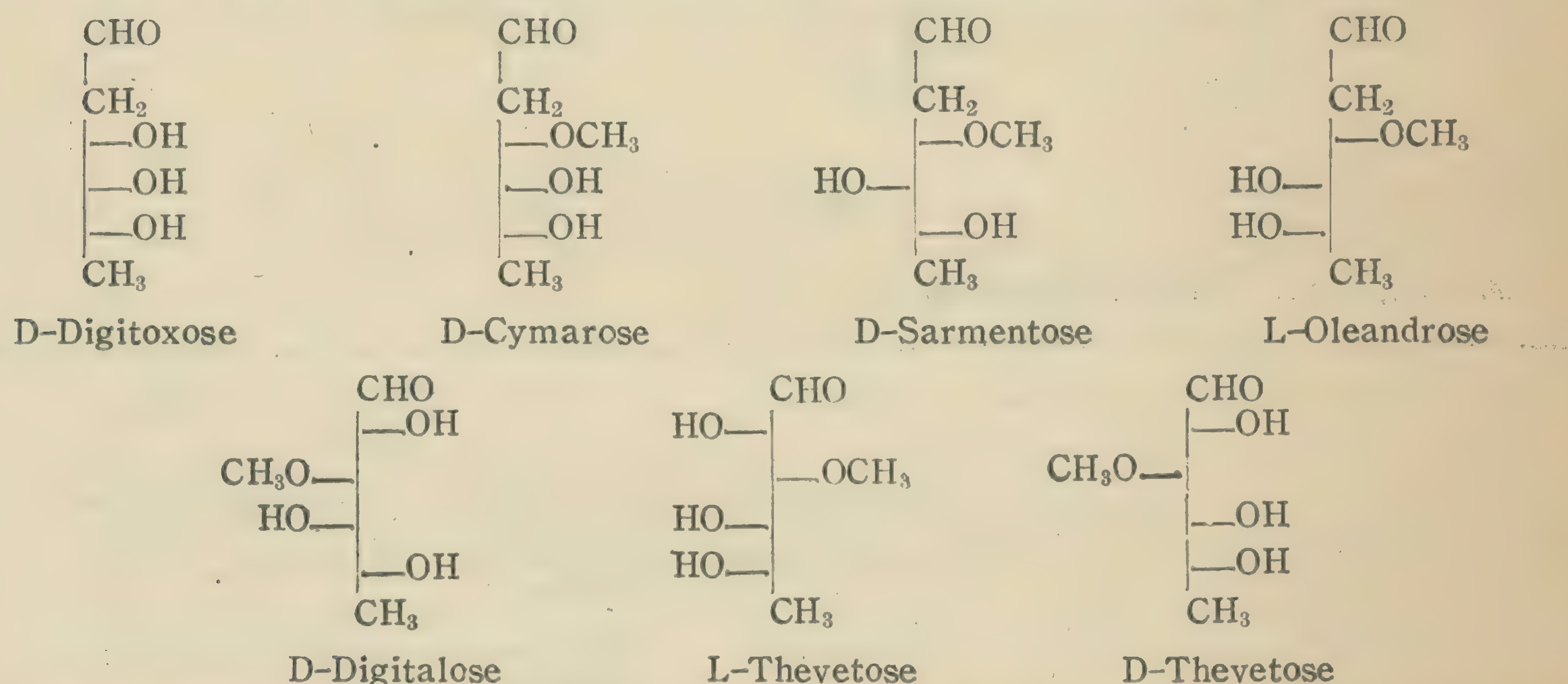
1) 〔岡田：生物化學最近之進步第3集，239 (1957); Stoll, Jucker: P. T. Ⅲ, 205 (1955)〕。

以20% EtOH 溶解少量的檢體，加1% *m*-Dinitrobenzene 之冰冷的無水 EtOH solution，於 0°C 下放置10分鐘，而後加入 0.2c.c. 的 20% NaOH solution，有紅紫色的呈色反應。

以上的呈色反應中，(2).(3).(4)是針對α,β－不飽和五員環 Lactone (Digitalis-strophanthus type aglycone) 的呈色反應。

※ 構造：

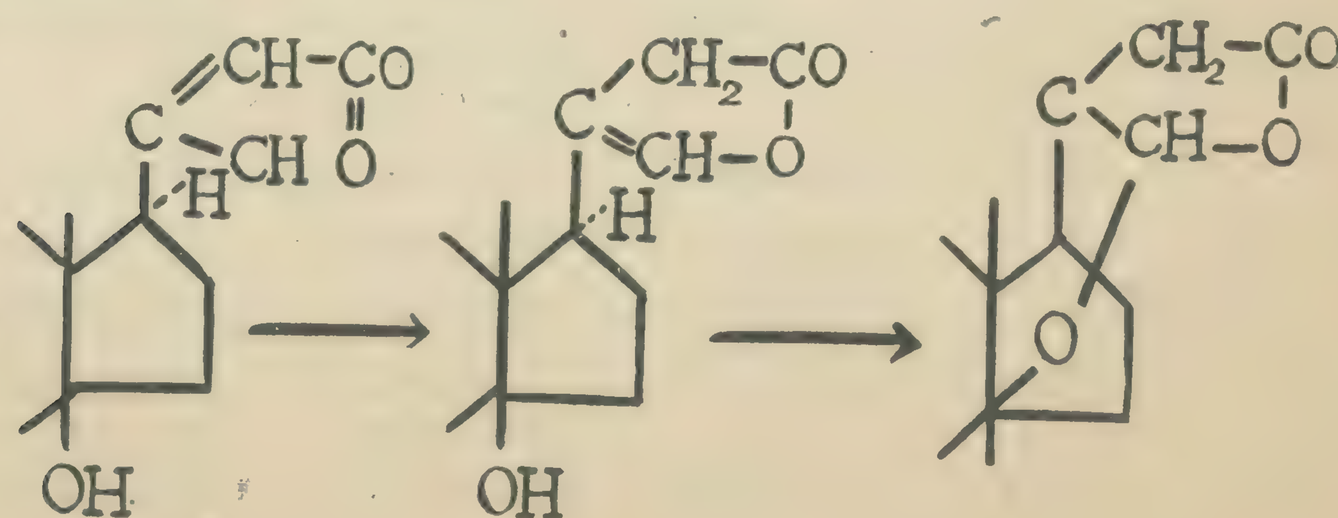
1. Aglycone 與 Sugar 以三種形式結合。
   Ⅰ. A－O－(D－O－)$_{1\sim3}$－(Glucose rest－O－)$_{1\sim2}$－H.
   Ⅱ. A－O－(D－O－)$_{1\sim3}$－H。
   Ⅲ. A－O－(Glucose rest－O－)$_{1\sim2}$－H。
   (A＝Aglycone, D＝6－Deoxysugar, －O－＝Ether type oxygen)
2. 所結合之醣有 D-Glucose; L-Rhamnose, D-Fucose 等以下諸種：



3. 强心配醣體的 **Aglycone** 部份可分爲二羣：碳數23的 Digitalis-strophanthus type 及碳數24的 Squill type。

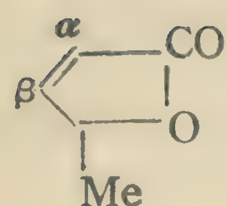
   (a) **C-23型 Lactone:**

   $\Delta^{\alpha,\beta}$ Angelica lactone; UV adsorption $\lambda_{max.}$ 220mμ; Legal test (+); Alkali fusion 依次異性化。

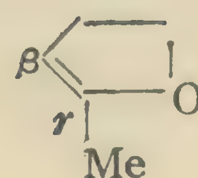


Digitoxigenin 之分解 [1]

1) 〔Jacobs, Eldefield: J. Biol. Chem. **92**, 313 (1931)〕



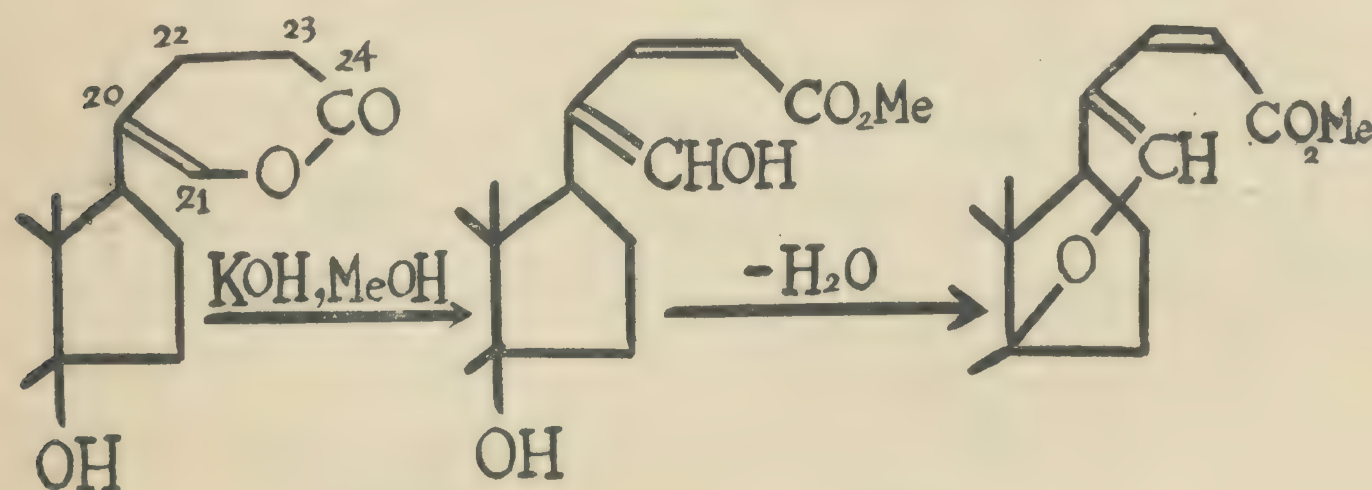
$\triangle^{\alpha\beta}$-Angelica lactone



$\triangle^{\beta\gamma}$-Angelica lactone

(b) **C-24 型 Lactone:**

六圓環之 $\varDelta^{\alpha\beta}$ Lactone，有一個共軛二重結合，UV absorption $\lambda_{max.}$ 300mμ; Legal test (−); Alkali-fusion 依次開環變化。



Scillaren A 之分解。[1]

A. Digitalis Strophanthus 型:

Glycoside	Formula	Aglycone	Sugar	Origin
Digitoxin	$C_{41}H_{61}O_{13}$	Digitoxigenin	3-Digitoxose	*Digitalis purpurea*
Purpurea glycoside A	$C_{47}H_{74}O_{18}$	Digitoxigenin	3-Digitoxose 1-Glucose	*Digitalis purpurea*
Purpurea glycoside B	$C_{47}H_{74}O_{19}$	Gitoxigenin	3-Digitoxose 1-Glucose	*Digitalis purpurea*
Gitoxin	$C_{41}H_{64}O_{14}$	Gitoxigenin	3-Digitoxose	*Digetalis purpurea*
Digilanide A.	$C_{49}H_{76}O_{19}$	Digitoxigenin	3-Digitoxose Glueose Acetic acid	*Digitalis lanata*
Digilanide B.	$C_{49}H_{76}O_{20}$	Gitoxigenin	3-Digitoxose Glucose Acetic acid	*Digitalis lanata*
Digilanide C. (Lanatoside C)	$C_{49}H_{76}O_{20}$	Digoxigenin	3-Digitoxose Glucose Acetic acid	*Digitalis lanata*
Digoxin	$C_{41}H_{64}O_{14}$	Digoxigenin	3-Digitoxose	*Digitalis lanata*
Ouabain	$C_{29}H_{44}O_{12}$	Oubagenin	Rhamnose	*Strophanthus gratus*
Cymarin	$C_{30}H_{44}C_{9}$	Strophanthidin	Cymarose	*Strophanthus kombe*
K. Strophanthoside	$C_{42}H_{61}O_{19}$	Strophanthidin	Cymarose 2-Glucose	*Strophanthus kombe*
Oleandrin	$C_{32}H^{48}O_{9}$	Oleandrigenin	Oleandrose	*Nerium oleander*
Uzarin	$C_{35}H_{54}O_{14}$	Odorigenin	2-Glucose	*Xysmalobium undulatum*

1) [Stoll et al: Helv. **16**, 1049 (1933)]。

B. Scilla. Bufo 型：

Glycoside	Formula	Aglycone	Sugar	Origin
Scillaren A	$C_{36}H_{52}O_{13}$	Scillaridin A	Rhamnose Glucose	*Scilla maritima* var. *alba*
Scilloside	$C_{32}H_{46}O_{12}$	Scillirosidin	Glucose	*Scilla maritima* var. *rosea*

A. 洋地黃 · 毒毛旋花子 (Digitalis·Strophanthus) 型

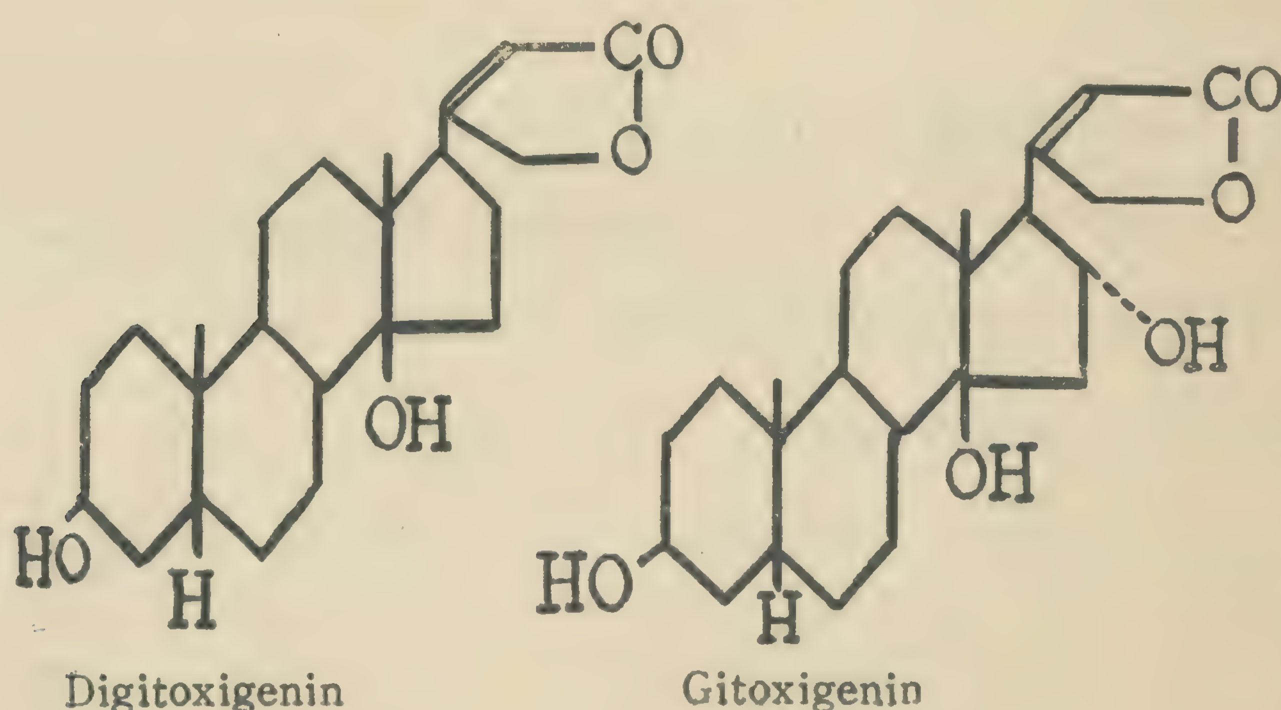
1. 洋地黃 (*Digitalis purpurea* L.) 之配醣體 [1]

Digitalis purpurea L. 之配醣體有三，分別表示如下：

Purpurea glucoside A ($C_{47}H_{74}O_{18}$)⟶Digitoxin ($C_{41}H_{64}O_{13}$) + Glucose ($C_6H_{12}O_6$)
↓
Digitoxigenin ($C_{23}H_{34}O_4$) + 3 Digitoxose ($C_6H_{12}O_4$)

Purpurea glucoside B ($C_{47}H_{74}O_{19}$)⟶Gitoxin ($C_{41}H_{64}O_{14}$) + Glucose
↓
Gitoxigenin ($C_{23}H_{34}O_5$) + 3 Digitoxose

Digicorin⟶Acetylgitoxigenin + Digicuronic acid.

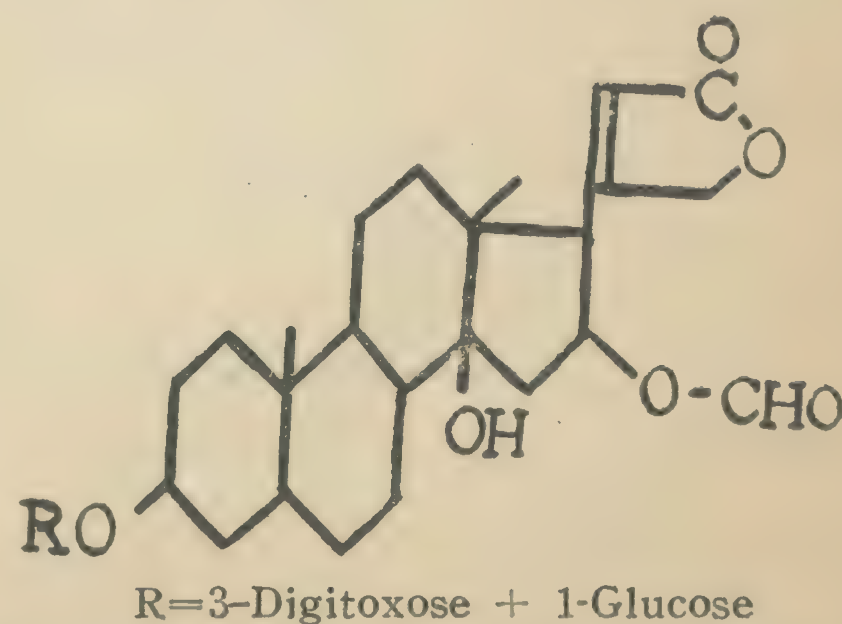


Digitoxigenin Gitoxigenin

(1) 洋地黃苷毒 Glucogitatoxin:

$C_{48}H_{74}O_{21}\cdot 2H_2O$； mp. 226°～230°C；

存在於 *Digitalis purpurea* L. 的葉中。[3]



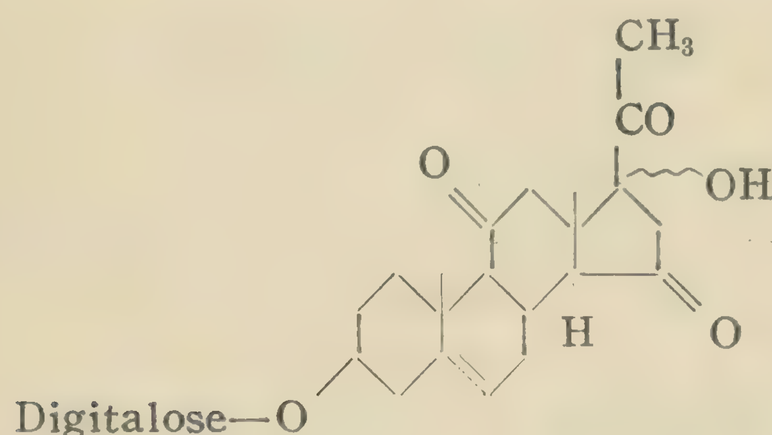
R=3-Digitoxose + 1-Glucose

1) 〔Stoll, Kreis: Helv, **16**, 1049 (1933); **18**, 120 (1935); **37**, 1134 (1954); Windaus: Ber, **58**, 2503 (1925)〕。

2) 〔Okano: Chem. Pharm. Bull. **6**, 178 (1958)〕。

(2) 地芰普洛林 Digipronin:

$C_{28}H_{40}O_9$; mp. 233°C～238°C ; 亦存在於 D. purpurea 的葉中。[1]



2. 毛洋地黃 (*Digitalis lanata*) 之配醣體[2]

(1) 毛洋地黃苷A Lanatoside A (Digilanid A):

$C_{49}H_{76}O_9$; mp. 248°C (decomp.) ; $[\alpha]_D^{20}$ +31.6° (EtOH) ; 分解後生成 Digitoxigenin+ Glucose + 3Digitoxose + CH_3COOH。

(2) 毛洋地黃苷B Lanatoside B (Digilanid B):

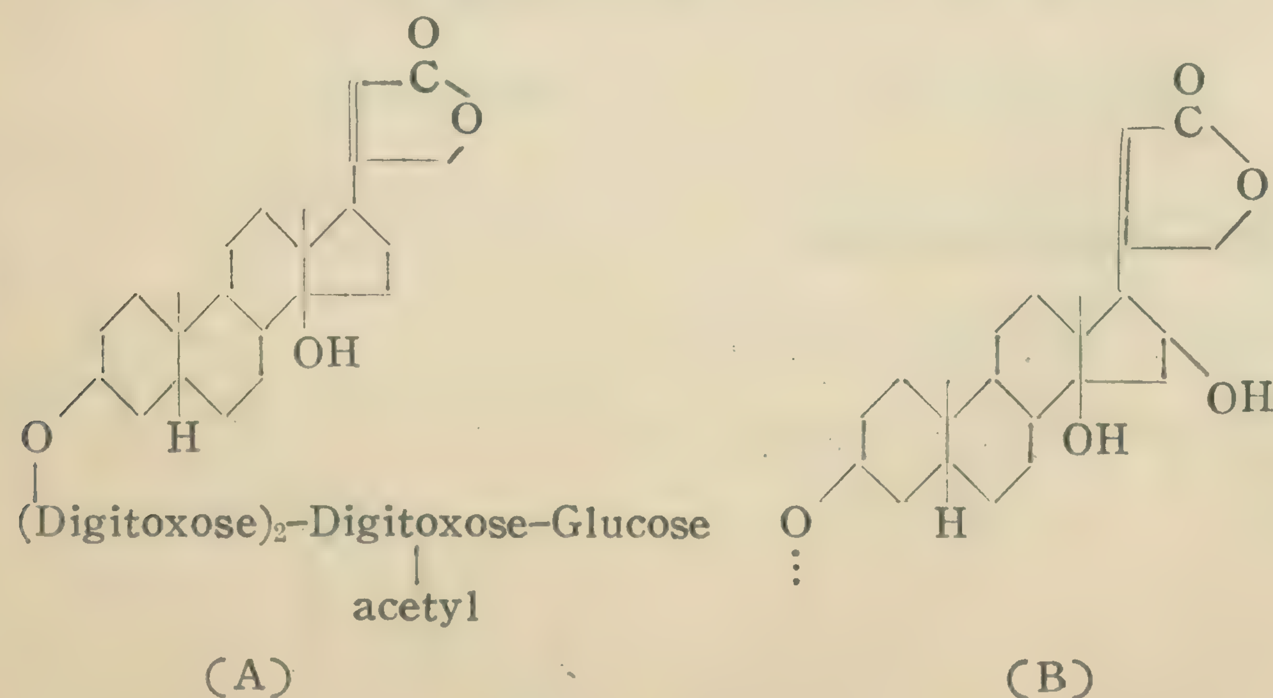
$C_{49}H_{76}O_{20}$; mp. 248°C ; $[\alpha]_D^{20}$ + 36.7° (EtOH) ; 分解後生成 Gitoxigenin + Glucose+ 3Digitoxose+CH_3COOH。

(3) 毛洋地黃苷C Lanatoside C (Digilanid C):

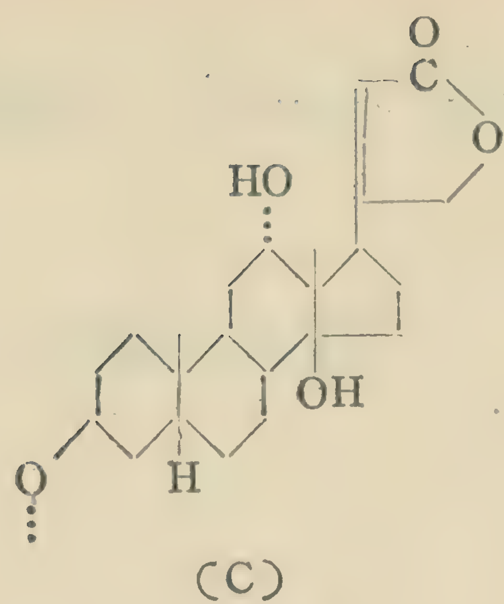
$C_{49}H_{76}O_{20}$; mp. 250°C ; $[\alpha]_D^{20}$ + 33.4° (EtOH) ; 分解後生成 Digoxin + Glucose + CH_3COOH ; 而 Digoxin 再分解成 Digoxigenin + 3Digitoxose。

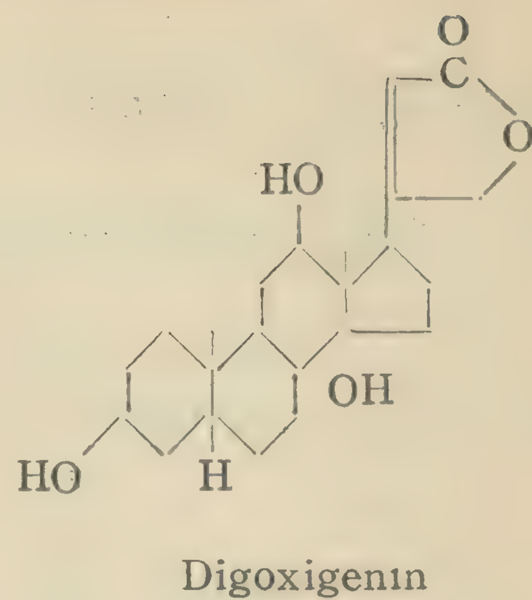
(4) 毛洋地黃苷D Lanatoside D:

分解後生成 Diginatigenin + 2Digitoxose + Acetyldigitoxose + Glucose。[3]

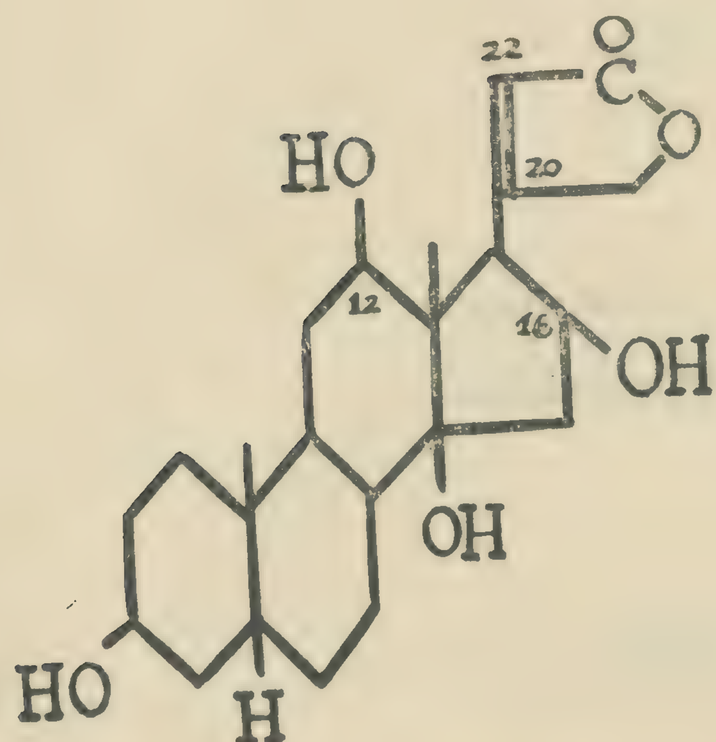


1) 〔D. Satoh: Chem. Pharm. Bull. 8,270 (1960)〕。
2) 〔Stoll, Keris: Helv. 16, 1049 (1933)〕。
3) 〔Angliker, Barfus, Kussmaul, Renz:Ann, 607, 131 (1957)〕。





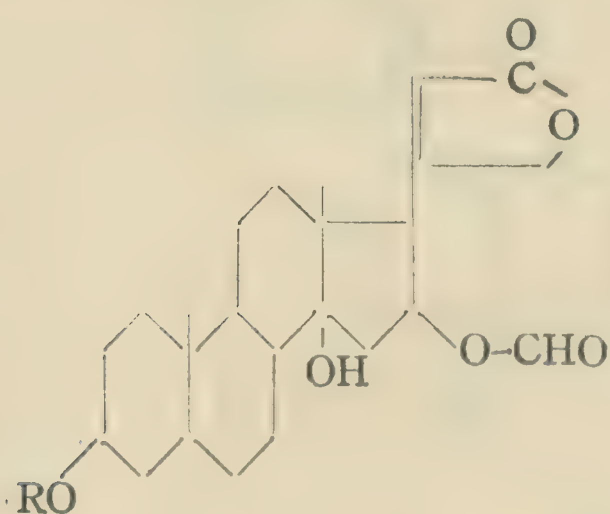
(C) Digoxigenin



Diginatigenin
(3β, 12β, 14β, 16β-Tetrahydroxy-5β-card-20(22)-enolide)[1]

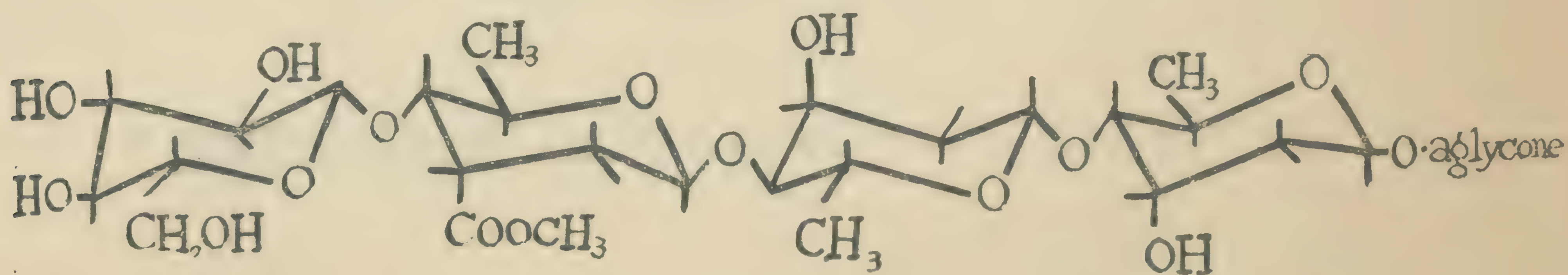
(5) **毛洋地黃苷E Lanatoside E** (16-Formyl-lanatoside B or Acetyl glucogitaloxin):

$C_{50}H_{76}O_{21}$; mp. 209°～215°C ; $[\alpha]_D^{20}$ +26.8° ;



R=2-Digitoxose+1-Acetyldigitoxose+1-Glucose

※ Lanatoside 之 Sugar chain:[3]

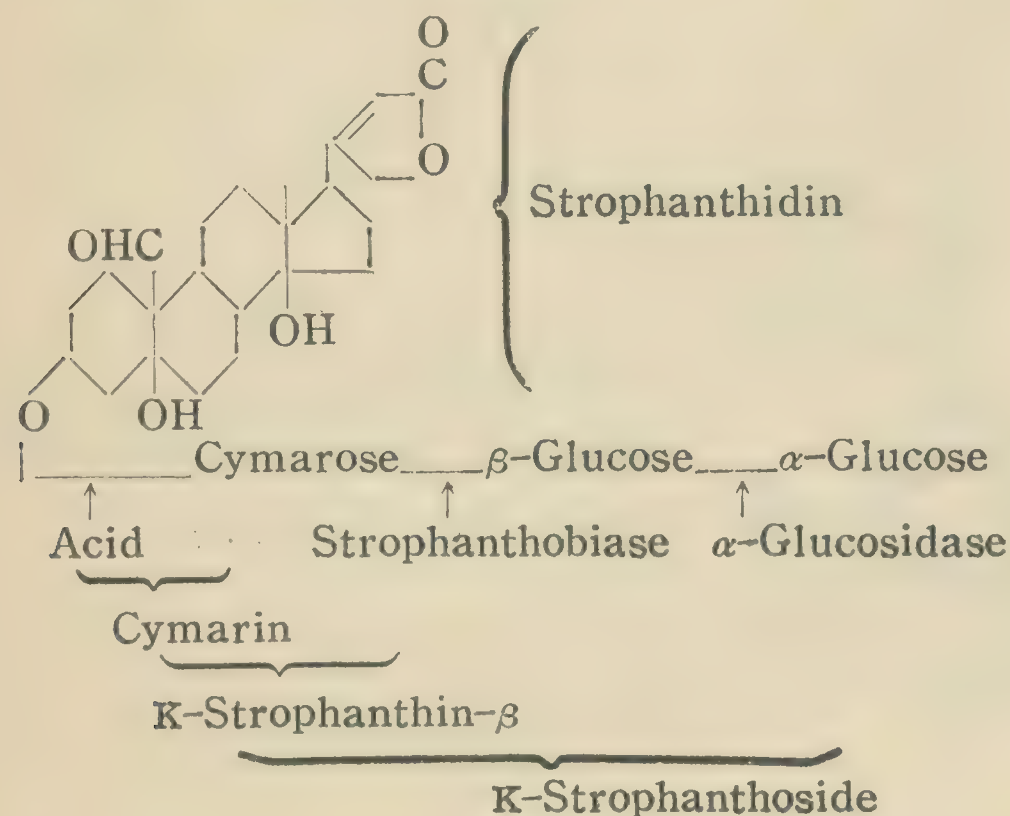


1) [Okada, Yamada, Ishidate: Chem. Pharm. Bull. **8**, 535 (1960)]。
2) [Angliker, Baufuss, Renz: Helv. **41**, 479 (1958)]。
3) [Tschesche, Niyomporn: Ber. **92**, 2258 (1959)]。

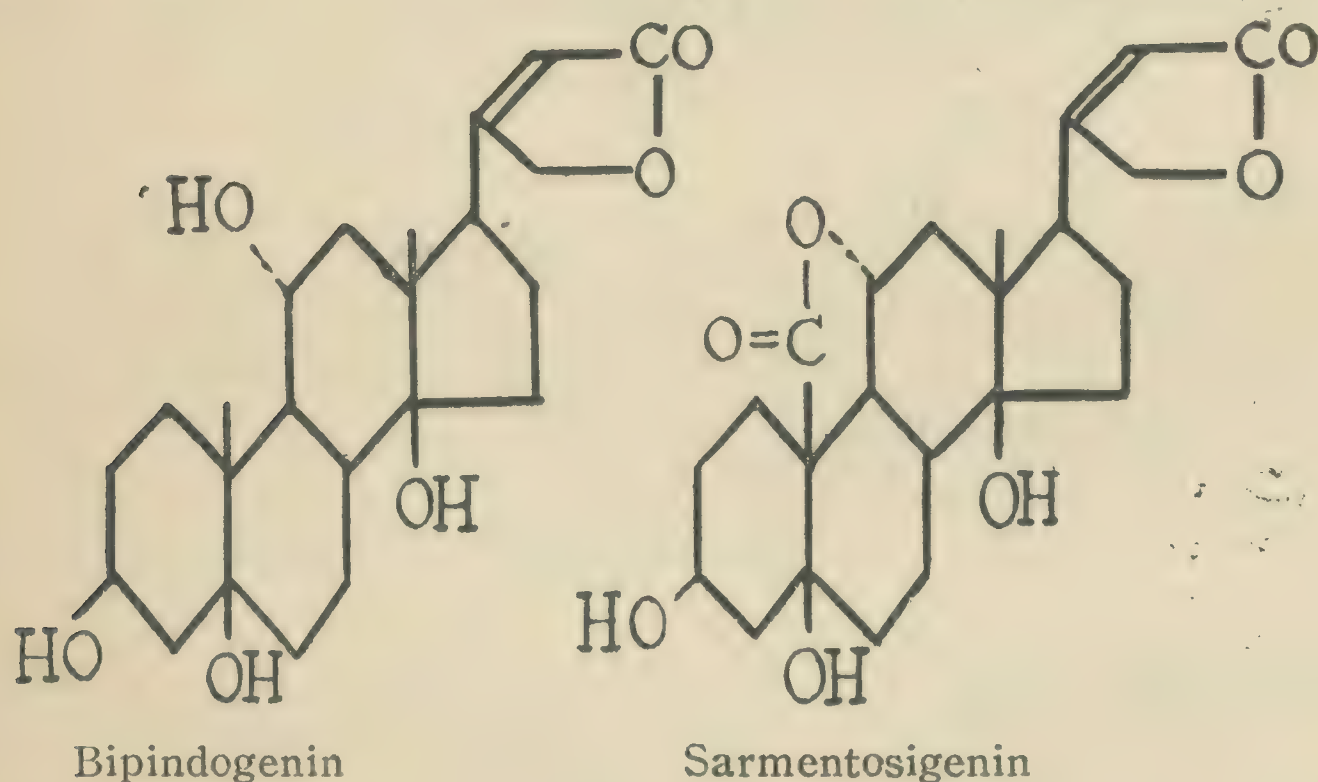
3. 毒毛旋花子 (*Strophanthus kombe*) 之配醣體

(1) K-毒毛旋花子苷 K-Strophanthoside:

$C_{44}H_{64}O_{19}$；mp. 270°C (decomp.)；〔α〕$_D^{20}$ +13.8°(MeOH)；分解後生成 Strophanthidin (5,14-OH, C^{18}-CHO)+Cymarose+Gentiobiose。[1]



4. 蔓莖毒毛旋花子 (*Strophanthus sarmentosus*) 之配醣體[2]



Bipindogenin　　　Sarmentosigenin

5. 黃花夾竹桃 (*Thevetia neriifolia*) 果實的配醣體[3]

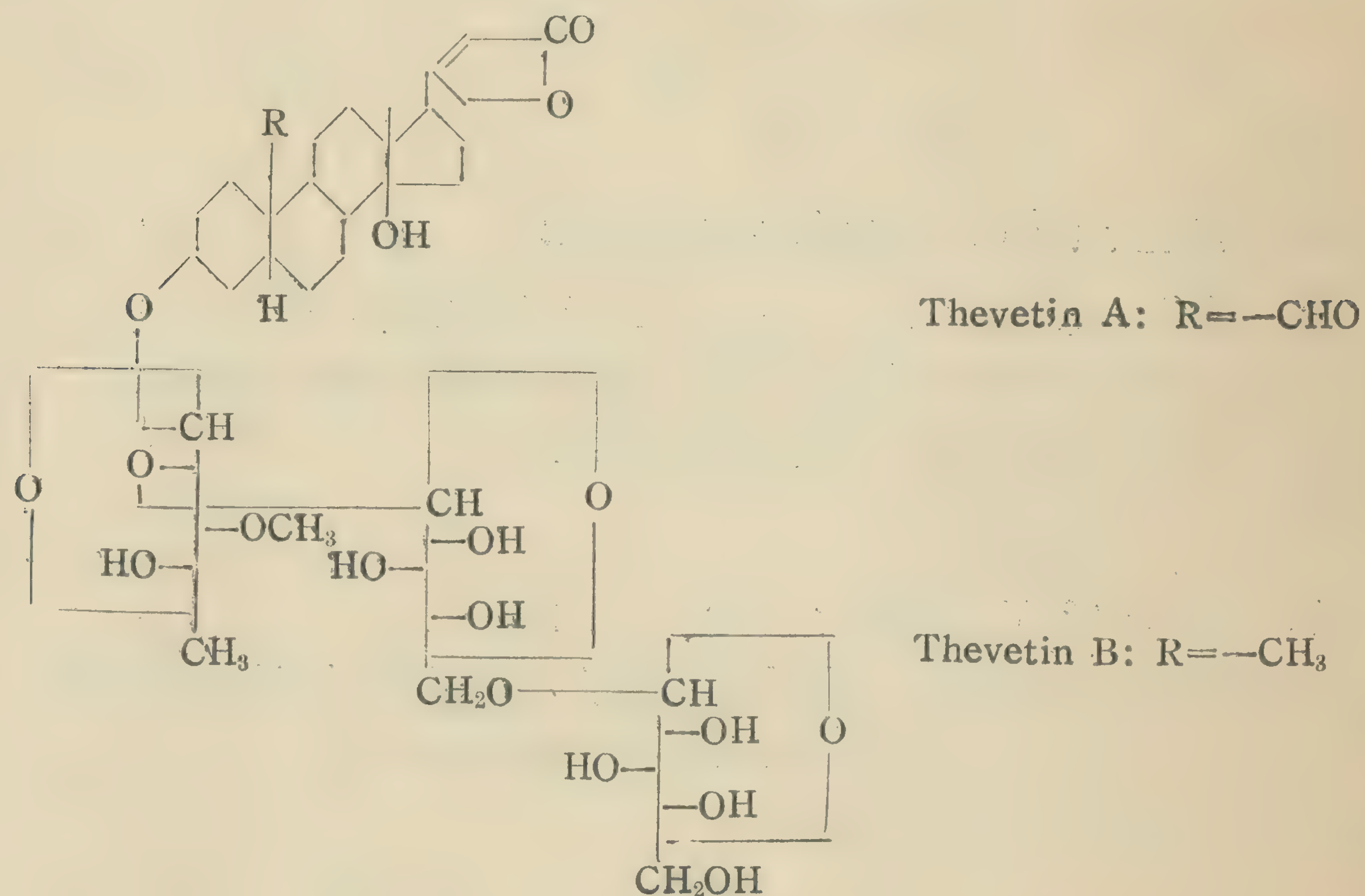
(1) 黃夾竹桃素A Thevetin A (I)

$C_{42}H_{64}O_{19}$；mp. 208°～210°C；〔α〕$_D^{24}$ −72.0° (MeOH)。

1) 〔Stoll: Helv. **20**, 1487 (1937)〕。
2) 〔B. Fechtig, J. V. Euw, O. Schindler, T. Reichstein: Helv. **43**, 1570 (1960); **42**, 1448 (1959)〕。
3) 〔R. Block, S. Rangaswami, O. Schindler: Helv. **43**, 652 (1960)〕。

(2) 黃夾竹桃素B Thevetin B (II)

$C_{42}H_{66}O_{18}$; mp. 197°～201°C; $[\alpha]_D^{24}$ −61.4° (MeOH)。



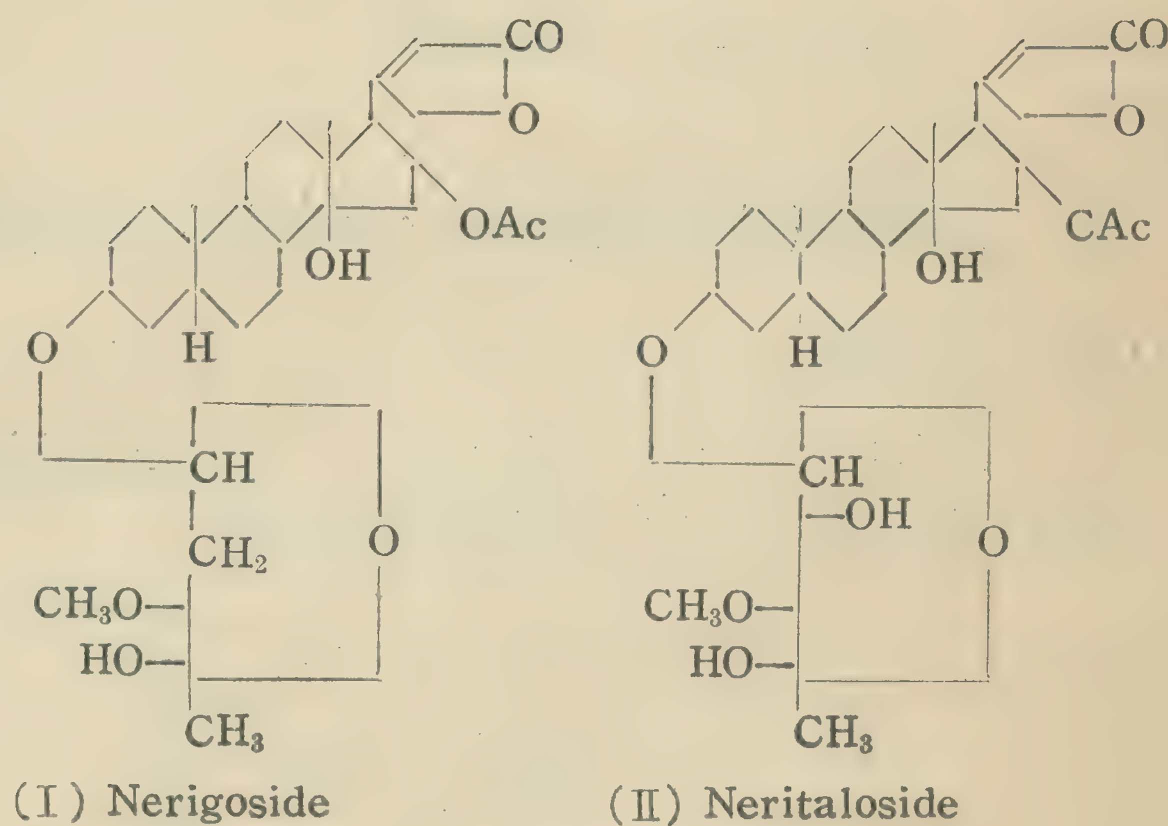
6. 西洋夾竹桃 (*Nerium oleander*) 種子之配醣體[1]

(1) 洋夾竹桃苷
Nerigoside (I)

$C_{32}H_{48}O_9$。

(2) 羥洋夾竹桃苷
Neritaloside (II)

$C_{32}H_{48}O_{10}$。



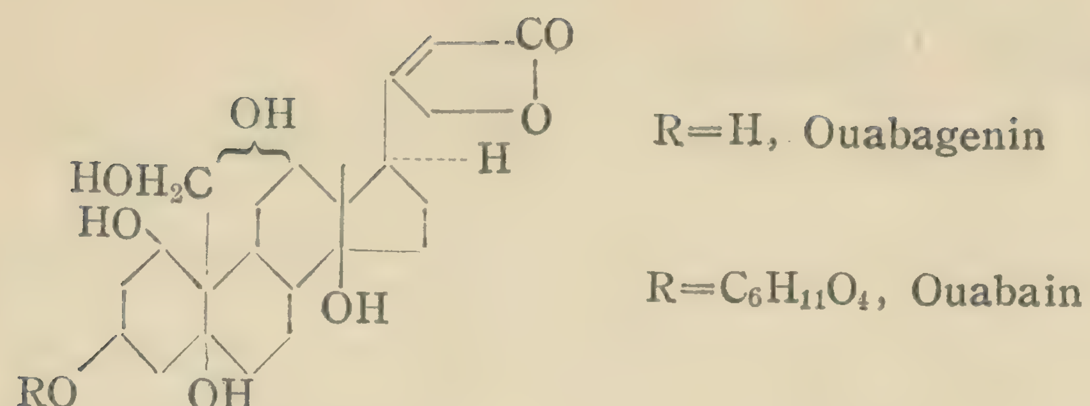
(I) Nerigoside (II) Neritaloside

7. 其他之 *Digitalis·Strophanthus* 型配醣體

(1) 苦毒毛旋花子苷 **Ouabain** (*g*-Strophanthin):

$C_{29}H_{44}O_{12}\cdot 8H_2O$; mp. 188°C (decomp.); 板狀晶; $[\alpha]_D^{25}$ −45° (H_2O); 存在於 *Strophanthus gratus, Acokanthera ouabaio* 中。[2]

1) 〔Jäger, Schindler, Reichstein: Helv. **42**, 977 (1959)〕。
2) 〔Arnaud: C. r. **126**, 346 (1898)〕。



(2) 蔓莖毒毛旋花子素 Sarmenthocymarin:

$C_{30}H_{46}O_8 \cdot 2H_2O$; mp. 208°C ; $[\alpha]_D = -13.2°$ (MeOH)。[1]

存在於 *Strophanthus hispidius* 之種子及 *Strophanthus* 屬植物中。

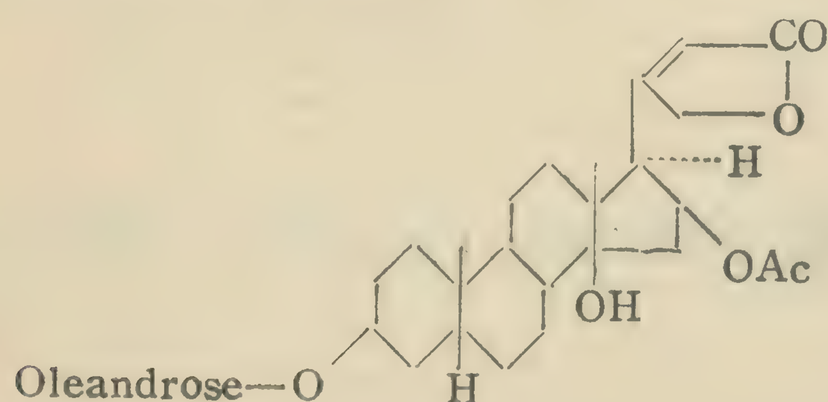
加水分解生成 Sarmentogenin 及 Sarmentose。

(3) 歐夾竹桃素 Oleandrin:

$C_{32}H_{48}O_9$; mp. 249° (decomp.) ; $[\alpha]_D = -52°$。[2]

存在於西洋夾竹桃 *Nerium oleander* 的葉子，*Nerium indicum* 的葉子[3] 加水分解後生成 Oleandrigenin (16-Acetylgitoxigenin) 及 *l*-Oleandrose。

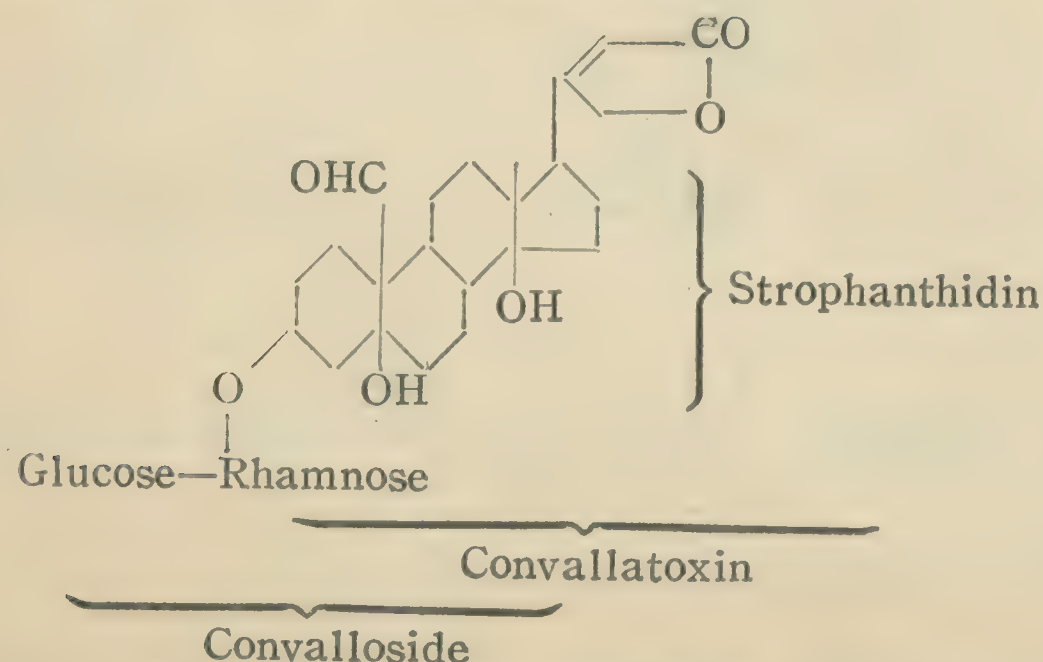
Oleandrin 有强烈的强心利尿作用。



8. 鈴蘭 (*Convallaria majalis*) 之配醣體[4]

(1) 鈴蘭苷 Convalloside:

$C_{35}H_{52}O_{15}$; mp. 204°C ; 針晶。其 Aglycone 爲 Strophanthidin，强心作用爲 Digitoxin 的十倍，但有蓄積性，應用較少，且在生藥中的含量也不多。



1) 〔Jacobs: JBC 81, 765 (1925); Euw, Reichstein: Helv. 33, 1551 (1950)〕。
2) 〔竹本、米谷：藥研，27, 376 (1955)〕。
3) 〔Matukuma: Iken 28, 4139 (1958)〕。
4) 〔Karrer: Helv. 12, 506 (1929); Reichstein et al: Helv. 33, 1541 (1950)〕。

9. 萬年青 (*Rhodea japonica*) 根莖之配醣體[1]

(1) **萬年青苷A Rhodexin A** 〔Sarmentogenin(11,14-OH)+Rhamnose〕:

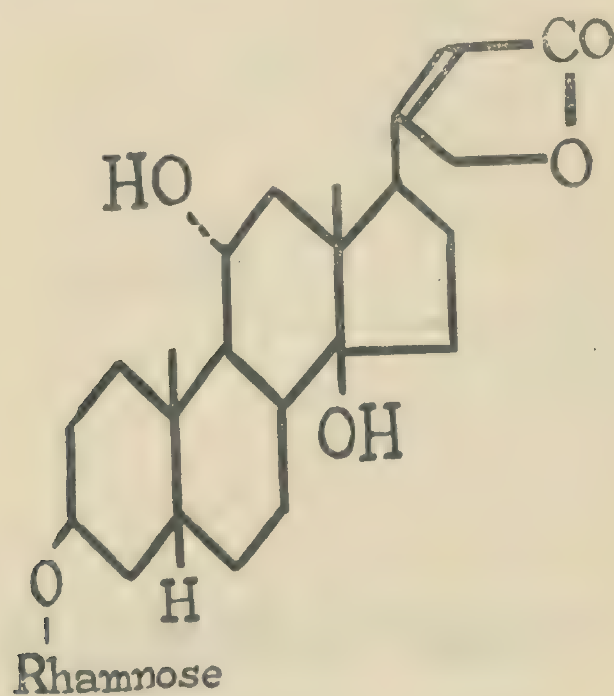
$C_{29}H_{44}O_9 \cdot 2H_2O$; mp. 250°C (decomp.) ; $[\alpha]_D^{10}$ −20° (EtOH)。

(2) **萬年青苷B Rhodexin B** (Gitoxigenin+Rhamnose):

$C_{29}H_{44}O_9$; mp. 262°C (decomp.) ; $[\alpha]_D^{25}$ −39.5° (EtOH)。

(3) **萬年青苷C Rhodexin C** (Rhodexin B+Glucose):

$C_{35}H_{54}O_{14}$; mp. 275° (decomp.) ; $[\alpha]_D^{18}$ −17.7° (EtOH)



10. 馬利筋 (*Asclepias curassavica*) 之配醣體[2]

(1) **Uzarigenin** (I)

$C_{23}H_{34}O_4$; mp. 240°~253°C ; $[\alpha]_D$+14°。

(2) **Coroglaucigenin** (II)

$C_{23}H_{34}O_5$; mp. 249°~255°C ; $[\alpha]_D$+23°。

(3) **Corotoxigenin** (III)

$C_{23}H_{32}O_5$; mp. 221°~225°C ; $[\alpha]_D$+43°

(4) **Asclepogenin**

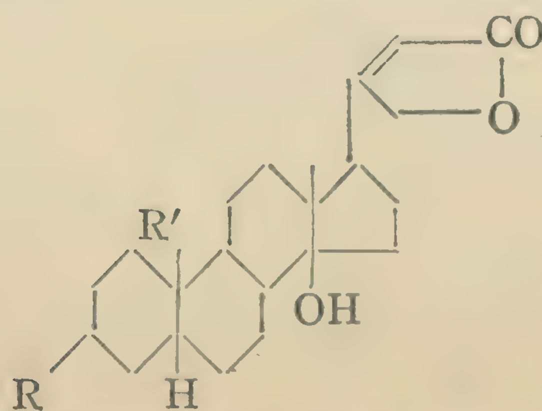
$C_{23}H_{32}O_6$; mp. 233~251° ; $[\alpha]_D$+34°。

(5) **Clepogenin**

$C_{23}H_{32}O_6$; mp. 245~266° ; $[\alpha]^{\sigma}$+24°。

(6) **Curassvogenin**

$C_{23}H_{32}O_7$; mp. 247~255° ; $[\alpha]_D$+29°。



(I): R= —OH (β), R'= —CH_3

(II): R= —OH (β), R'= —CH_2OH

(III): R= —OH (β), R'= —CHO

1) 〔那波:藥研, **26**, 208 (1954); 那波:藥誌, **72**, 404, 507 (1952)〕。

2) 〔Tschesche et al: Ber, **91**, 1204 (1958)〕。

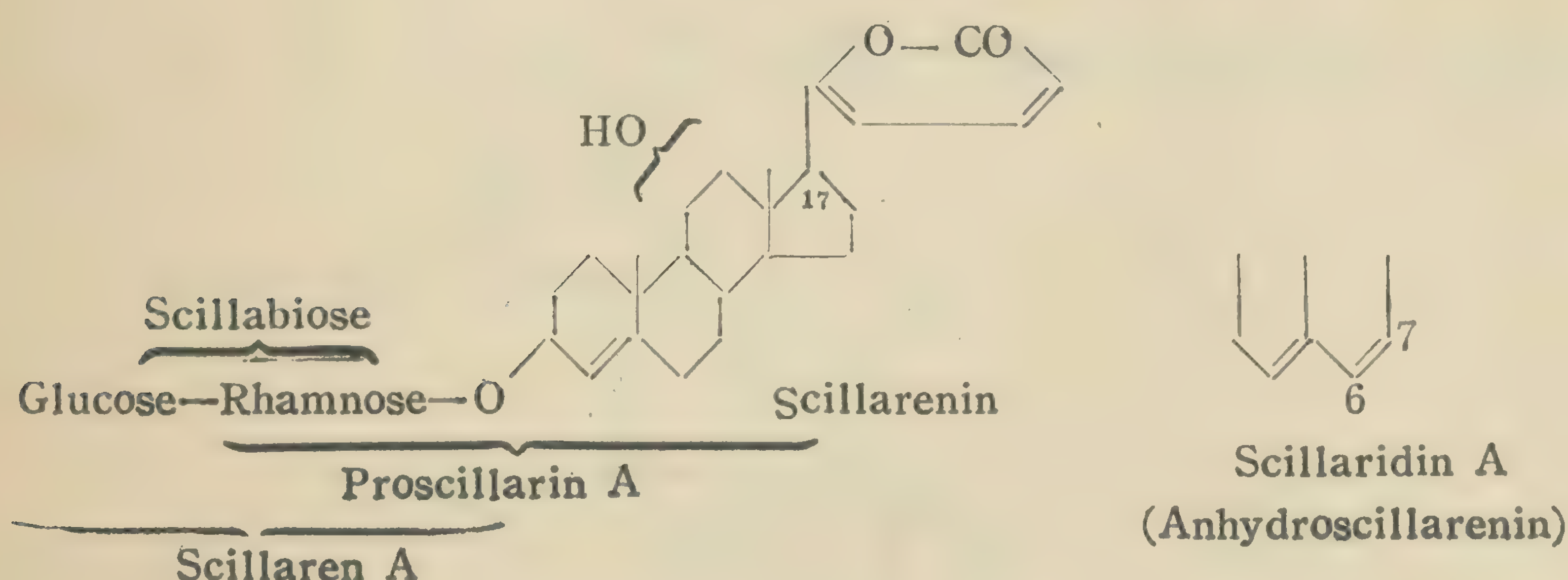
B. 海葱蟾酥 (Scilla・Bufo) 型

1. 海葱〔*Urginea* (*Scilla*) *martiam*〕鱗葉之配醣體[1]

(1) 海葱雜素A Scillaren A:

$C_{36}H_{52}O_{13}$；mp. 270°C (anhydrate)；$[\alpha]_D = -73.4°$ (70% EtOH)；

Scillaren A ⟶ Proscillaridin A + Glucose
↓
Scillaridin A + Rhamnose



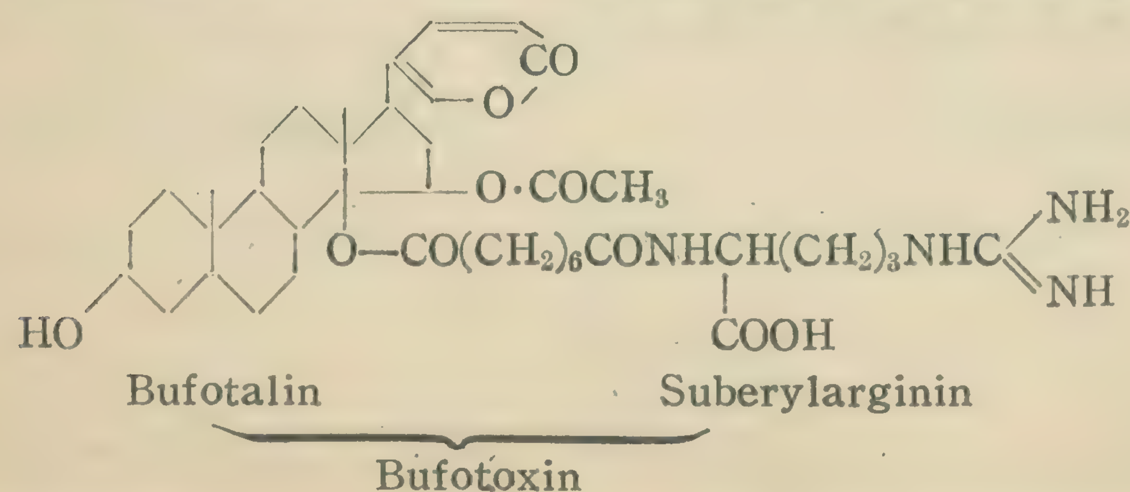
2. 蟾酥的配醣體成分[2]
Toad poisons

以 Bufotoxin 來稱呼其 Steroid 羣，而 Aglycone 的部份則分別稱爲 Bufogenin (德)，Bufagin (美)，Bufotalin (日)。

蟾酥毒是 Bufotoxin 及其 Aglycone 的結合物，可因酵素的加水分解而分別得到。自然界中最普通的 Bufotoxin 爲 14β-Suberylarginine 之 ester。

(1) 蟾酥毒素 Bufotoxin:

$C_{40}H_{60}O_{10}N_4 \cdot H_2O$；mp. 205°C (decomp.)；存在於 *Bufo vulgaris* 皮腺分泌物。[3]

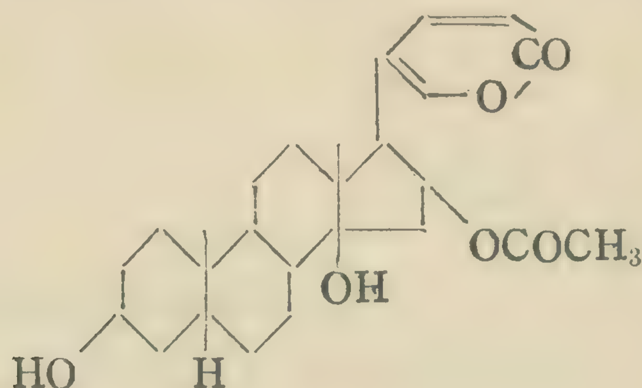


1) 〔Stoll et al: Helv. **16**, 703 (1933); **35**, 2495 (1952)〕。
2) 〔小竹：理研報，**7**, 790, 1244 (1928); Wieland, Vocke: Ann.**481**, 215 (1930)；近藤、大野：藥誌，**58**, 15, 413 (1938)；大野、大本、小松：藥誌，**81**, 1339 (1961)；松井、吉井、久保：藥誌，**84**, 1166 (1964)；小松：藥誌，**84**, 77 (1964)〕。
3) 〔Wieland: Ber. **46**, 3351 (1913); **55**, 1789 (1922); Ann. **524**, 203, (1936); K. Meyer: Helv. **32**, 1998 (1948)〕。

(2) 蟾酥礎 Bufotalin:

$C_{26}H_{36}O_6$; mp. 168°～180°C ; $[\alpha]_D = -9°$。存在於 *Bufo vulgaris* 中。

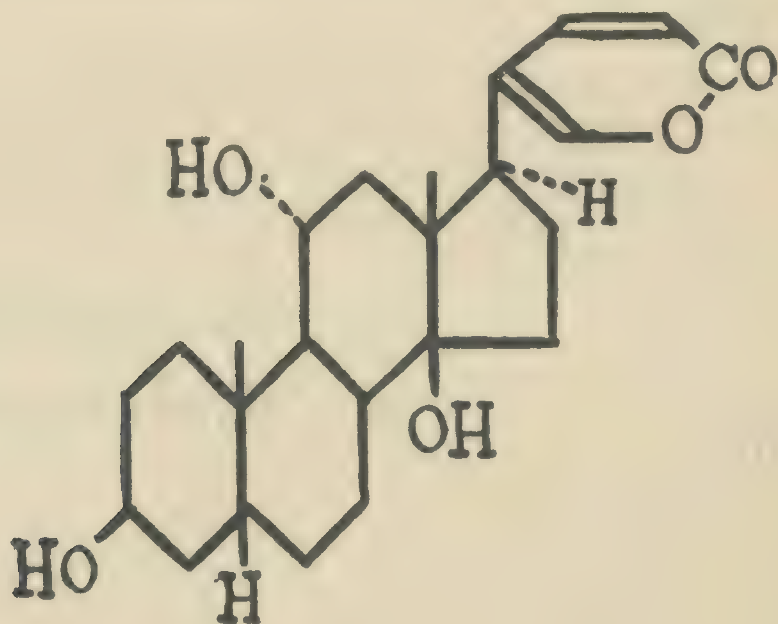
Bufotalin 是 Lactone 部份除去，Oleandrigenin 的對應構造。



(3) 咖嗎蟾酥礎 Gamabufogenin:

$C_{26}H_{36}O_6$; mp. 263°C ; 存在於 *Bufo formosus* 及 *Bufo japonicus* 中之 Gamabufotoxin ($C_{40}H_{60}O_{10}N_4$) 之中。

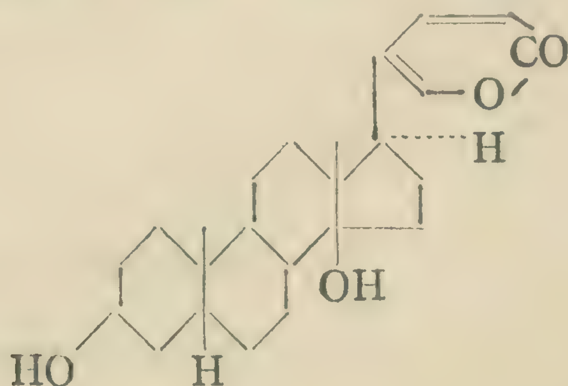
Bufogenin 除去 Lactone 部份外，與 Sarmentogenin 的構造相對應。[1]



(4) 蟾酥素 Bufalin:

$C_{24}H_{34}O_4$; mp. 244°C ; $[\alpha]_D = -9°$; 存在於中國產之蟾酥 *Bufo gargarizans* 中。

除 Lactone 部份外，其構造與 Digitoxigenin 對應。



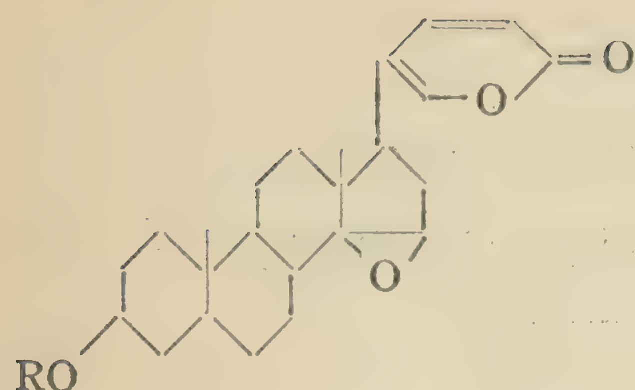
3. 日本産蟇皮毒之配醣體成分[2]

存在於 *Bufo vulgaris formosus* 中。

---

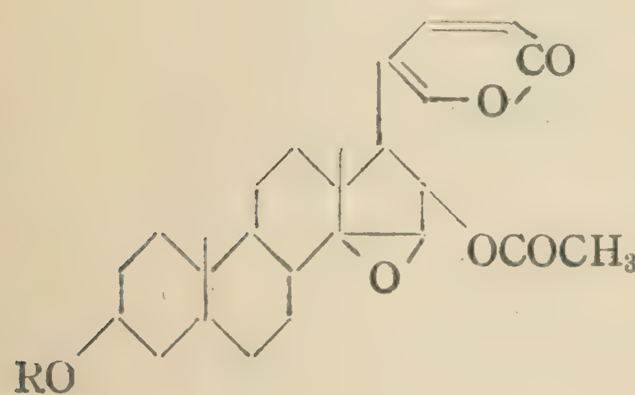
1) 〔小竹 : Ann. **465**, 11 (1928); Wieland: Ann. **481**, 215 (1930) ; 近藤、大野 : 藥誌，**59**, 186 (1939); Jensen: JACS **59**, 767 (1937); Meyer: Helv. **32**, 1599 (1949)〕。

2) 〔大野、小松、大本 : 藥誌，**81**, 1345 (1961)〕。



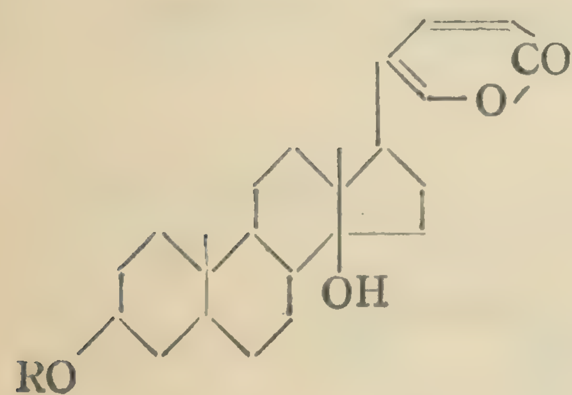
Ⅰ. **Resibufogenin,** R=H, mp. 138°/165°C

Ⅱ. **Acetylresibufogenin,** R=Ac. mp. 217°～223°C



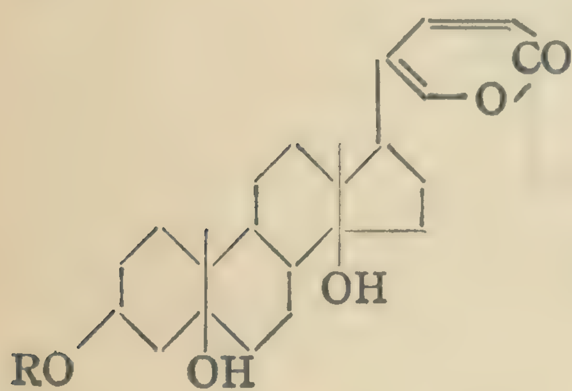
Ⅲ. **Cinobufagin,** R=H. mp. 214°C

Ⅳ. **Acetylcinobufagin,** R=Ac mp. 203°C



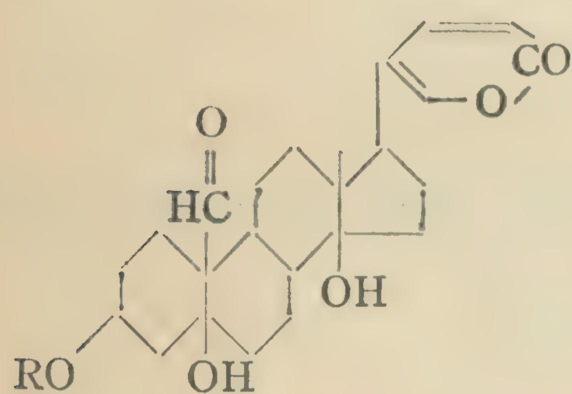
Ⅴ. **Bufalin,** R=H

Ⅵ. **Acetylbufalin,** R=Ac, mp. 239°C



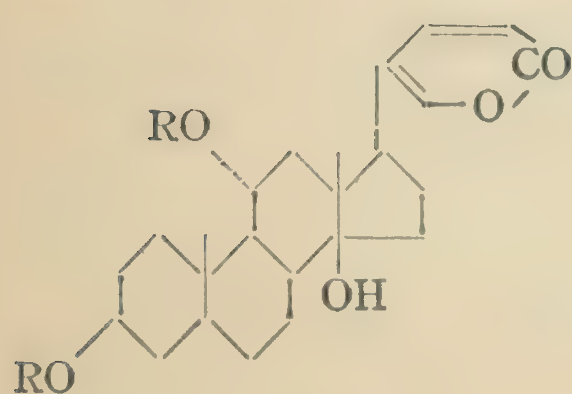
Ⅶ. **Telocinobufagin,** R=H.mp. 212°C

Ⅷ. **Acetyltelocinobufagin,** mp. 277°C



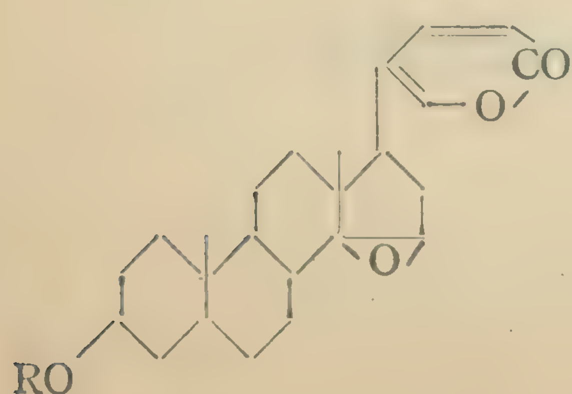
Ⅸ. **Hellebrigenin,** R=H, mp. 245°C

Ⅹ. **Acetylhellebrigenin,** R=Ac



Ⅺ. **Gamabufotalin,** R=H. mp. 261°C

Ⅻ. **Acetylgamabufotalin,** R=Ac.



XIII. **Deacetylcinobufagin amorphism,** R=H.

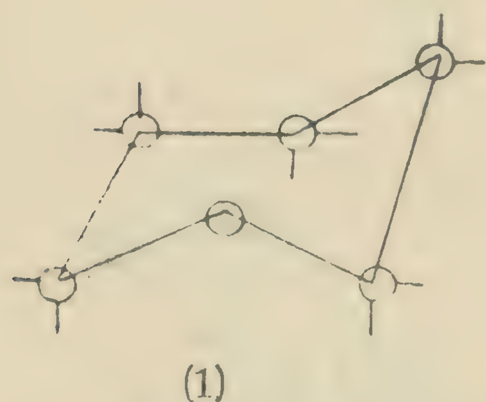
XV. **Acetylcinobufagin,** R=Ac. mp. 203°C

第三十七章　類固醇及類三萜的立體化學[1)]
The Sterochemistry of Steroids Triterpenoids

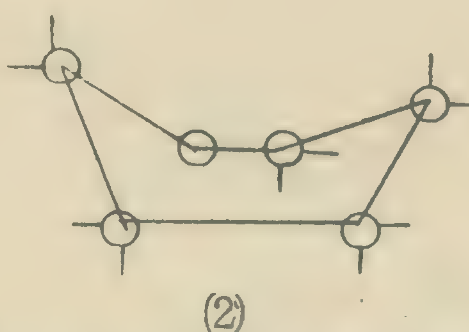
一　基 礎 的 事 項

(A)　飽和六員環化合體，例如 Cyclohexane 有(1)，(2)之立體構造，(1)爲椅形 (Chair-type)，(2)爲舟形 (Boat-type)。

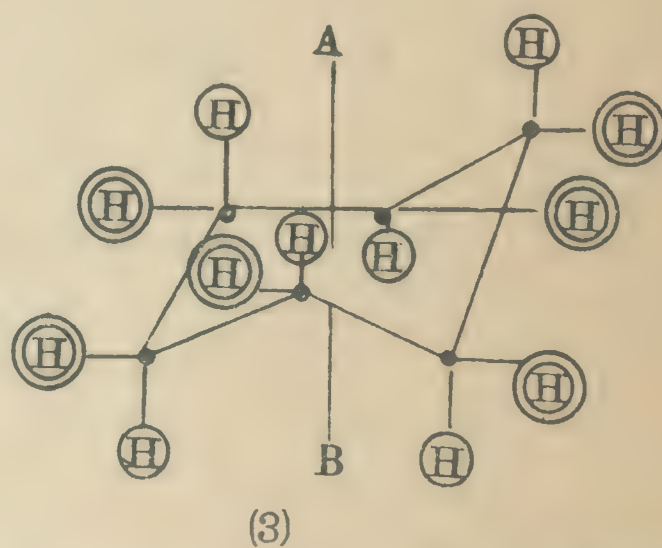
(B)　就(1)氫原子之位置以(3)圖示，與A B軸平行之Ⓗ-bond 爲 axial (polar) 位垂直者，(H)爲 equatorial 位。



(1)



(2)

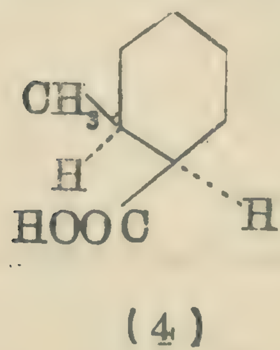


(3)

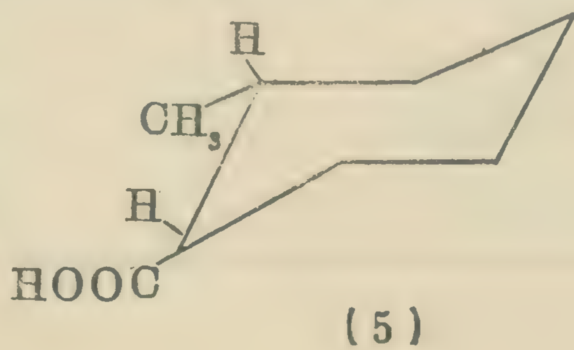
(C)　Cyclohexane 的H常爲其他原子或原子團所置換，一般而言，equatorial 位所置換的爲基數最大之構造，又兩個置換基中，其原子量和較大的接于 equatorial 位，較小的接于 axial 位 (Hassel 之法則)。

(D)　兩種立體異構中，equatorial 位結合比 axial 位結合更安定 (安定之法則)。

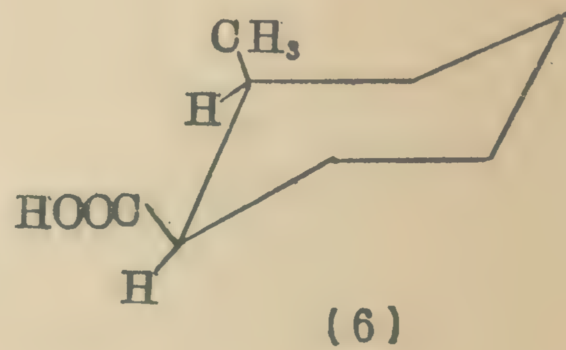
以上考慮到結合方向之立體構造稱爲 Conformation，以前 *cis, trans* 之構造爲 Configuration. 例：2-Methyl-cyclohexane-carboxylic acid



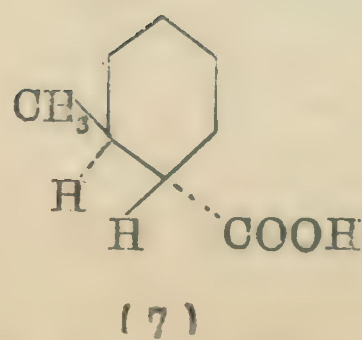
(4)



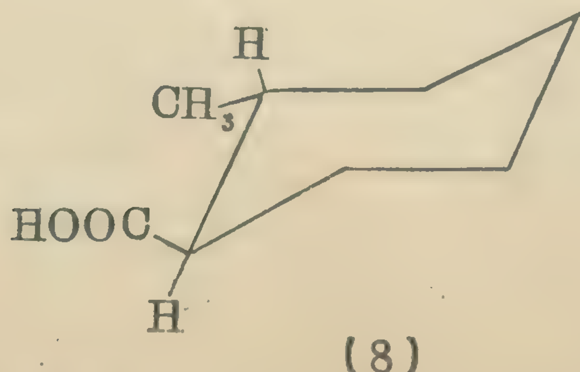
(5)



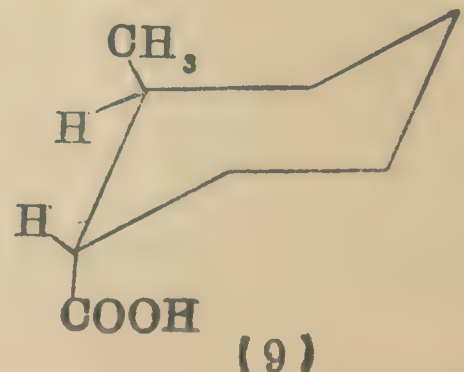
(6)



(7)



(8)



(9)

1) 〔柳田：藥研 **27**,1 (1955)；藤野：化領9,103 (1955)；Orloff: Ch. Rv. **54**, 347 (1954)；Barton: JCS **1953**, 1027〕

cis 體(4.)：有(5)和(6)兩種 Conformation 須要考慮，因 $-COOH$ 比 $-CH_3$ 之原子量和爲大，所以(6)較爲安定。

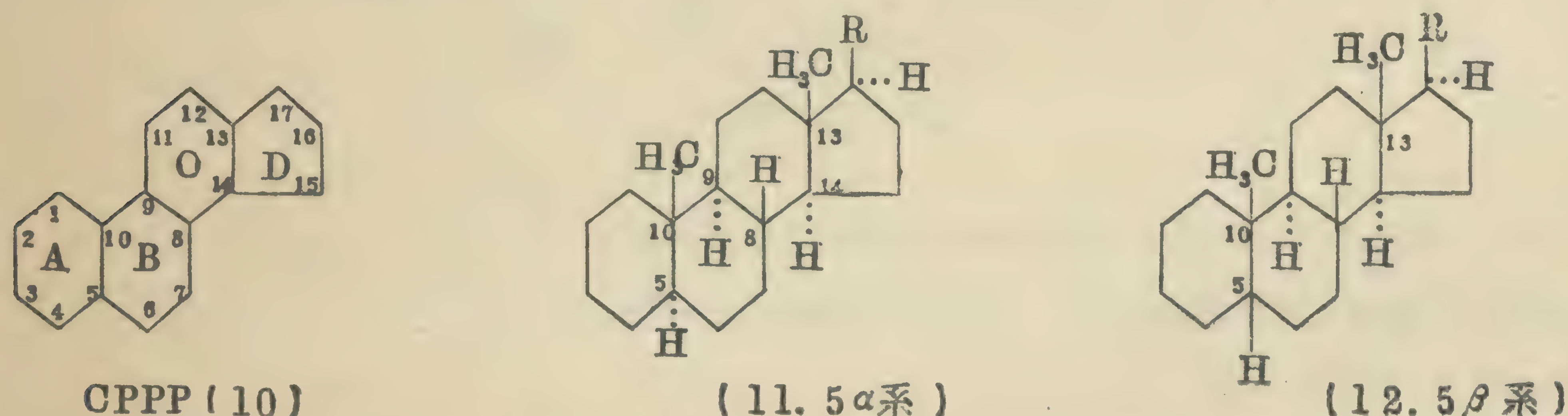
trans 體(7)：有(8)，(9)兩種 Conformation 須要考慮，同上理論可以明瞭(8)較安定，再以(6)與(8)二者相比較，可以推論 *trans* 體(8)較(6)爲安定實際上的實驗也證明了上述推論之正確性。

(E) 立體透位以圖示，原子或原子團深入紙面爲 α（點……），離開紙面爲 β（粗實線——），又配位不明時以 Σ（波狀線）。

二. Steroid 之立體配位

Steroid 中很多不齊炭素，例如 Digitoxigenin 含有 8 個，所以理論上有 $2^8=256$ 種可能之異性體，但是多年來許多化學者研究天然 Steroid 之立體化學大都可以確定，即天然 Steroid 的 Cyclopentano-perhydro-phenanthrene (C.P.P.P.) 之構造言， A：B *cis* (or *trans*)， B：C 都是 *trans* ，在C：D Steroid 類及 Steroidsapogenin 都是 *trans*。

依最近之命名法，10,13-dimethyl-17-R-CPPP 有下列之名稱：

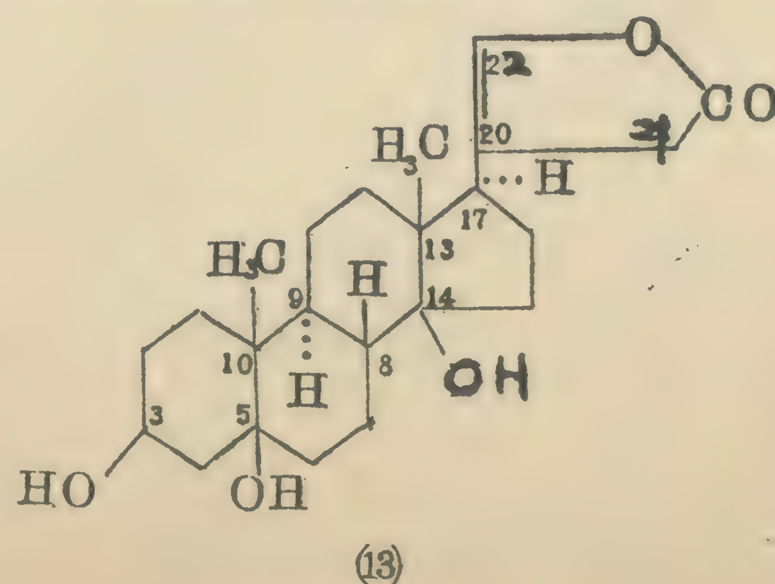


CPPP (10)　　(11. 5α系)　　(12. 5β系)

R	5α系 (*trans*)	5β系 (*cis*)
H	Androstane	Etiocholane
C_2H_5	Allopregnane	Pregnane
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	Allocholane	Cholane
$CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	Cholestane	Coprostane

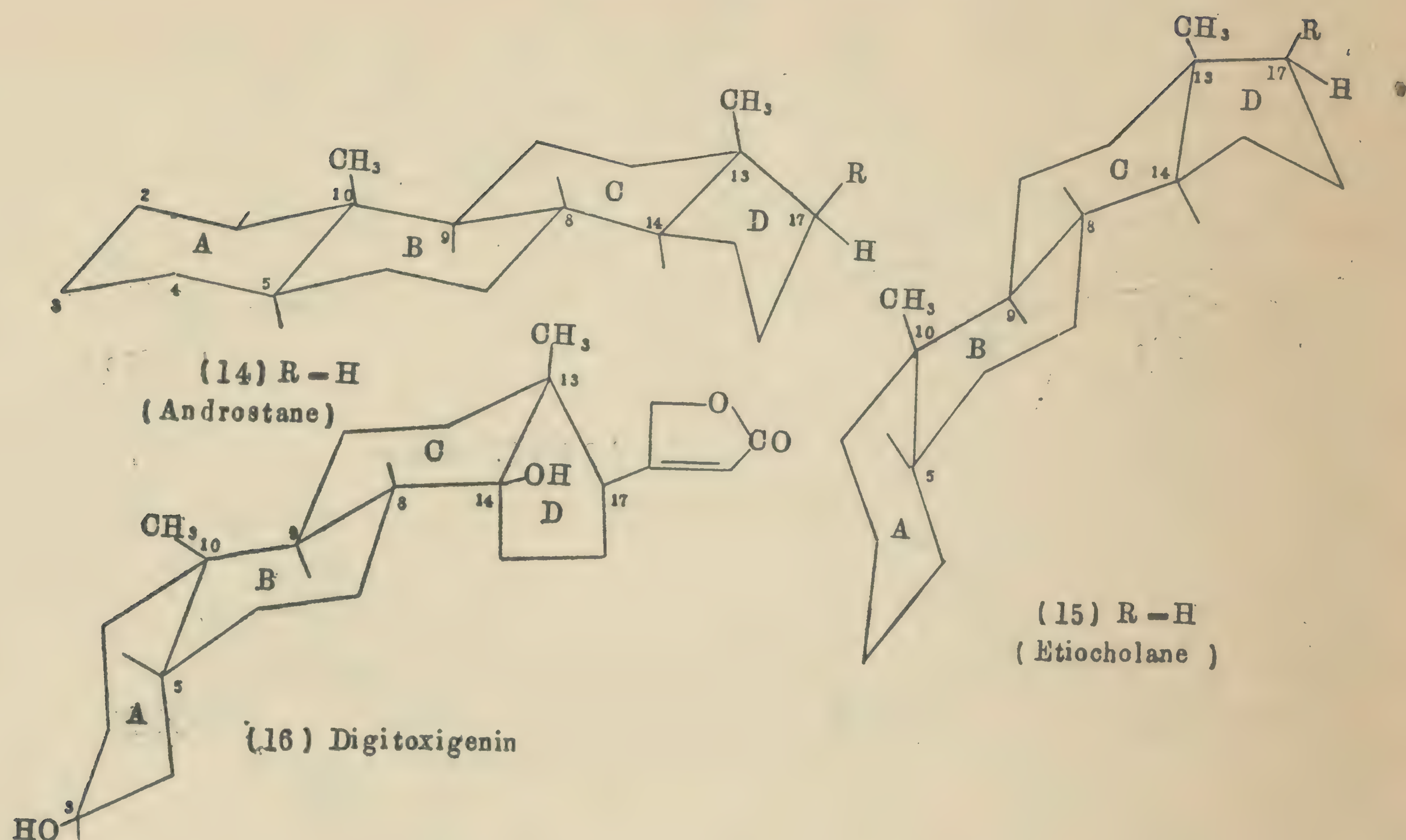
但强心配醣體的 genin，C：D與 Steroid 相異爲 *cis* 體。

最近的命名法13.圖示 Lactone 叫做 Cardanolide, 20-22位有F稱爲 Cardenolide，所以 Digitoxigenin 稱爲 3β-14-Dihydroxy-20(22)-cardenolide。



(13)

以上所說二三種化合物以立體圖示如下：



(14) R＝H (Androstane)

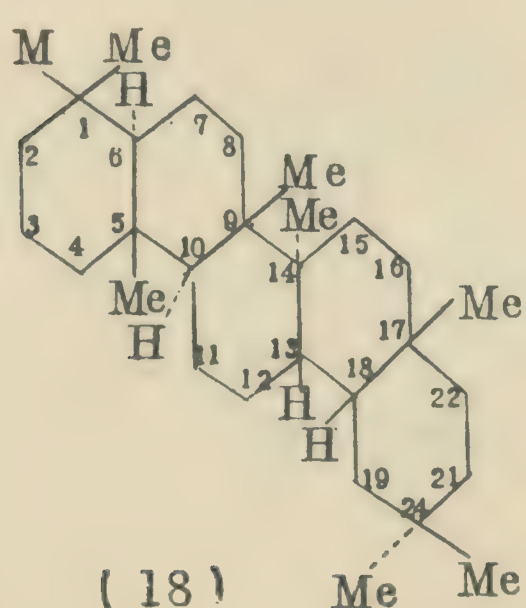
(15) R＝H (Etiocholane)

(16) Digitoxigenin

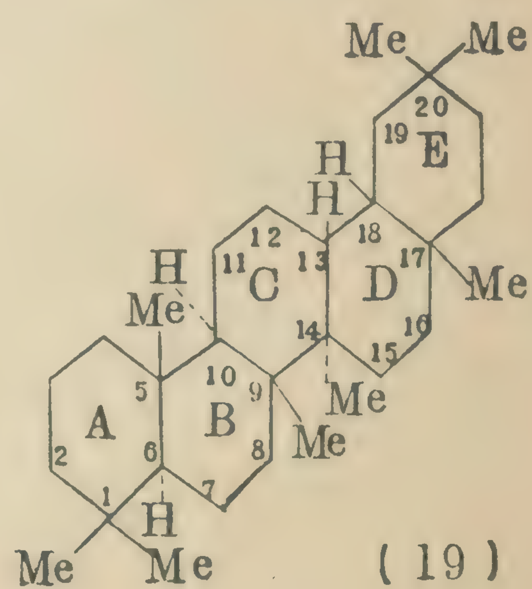
三. Triterpenoid 之立體配位

Ruzica et al. 于 1938-1940 決定了 Oleanolic acid 及 β-Amyrin 之化學構造以來，他與他的協力者有系統的研究結果，許多 Triterpenoid 的構造更明瞭，以後 Barton, Woodward et al. 對立體配位亦大都決定了。

上述 Oleanolic acid 及 β-Amyrin 之基本骨格 Oleanone 以(18)，(19)圖示。



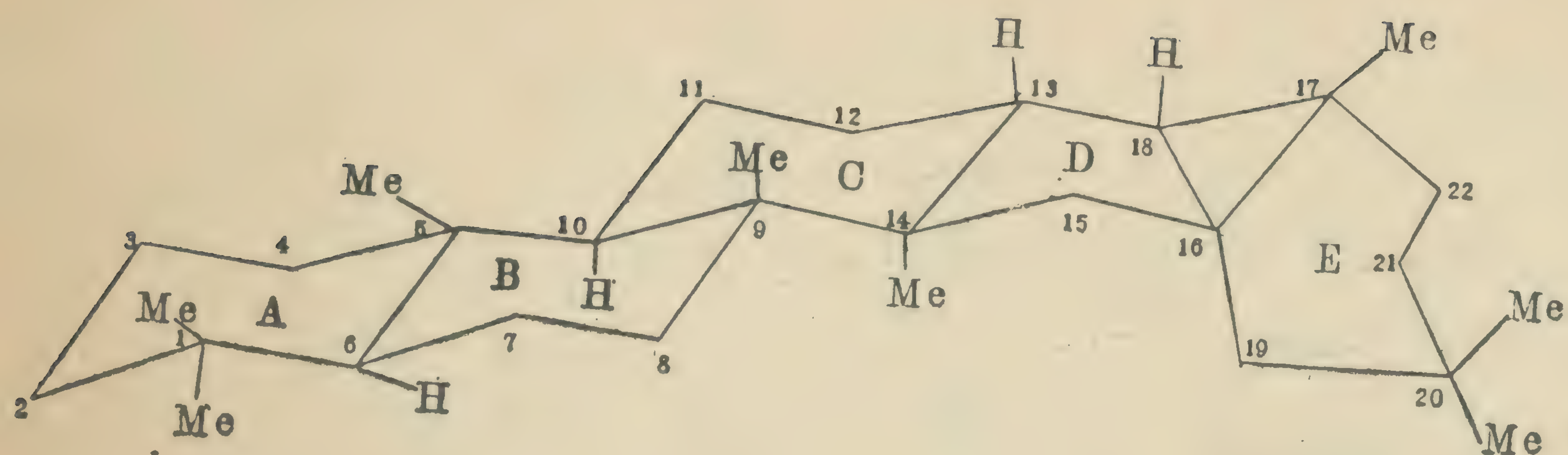
(18)



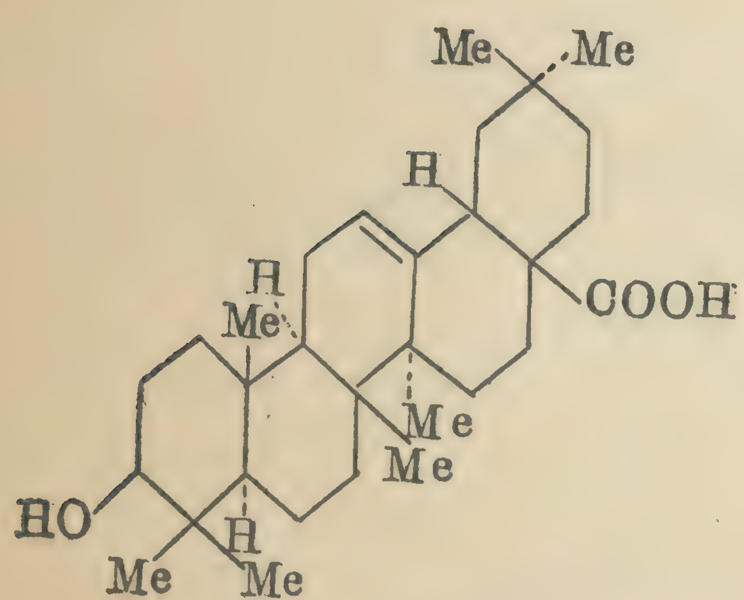
(19)

卽 A : B, B : C, C : D *trans*, D : E *cis* 配位，更且 Oleanane (19) 以立體的圖示 (20) 如下：

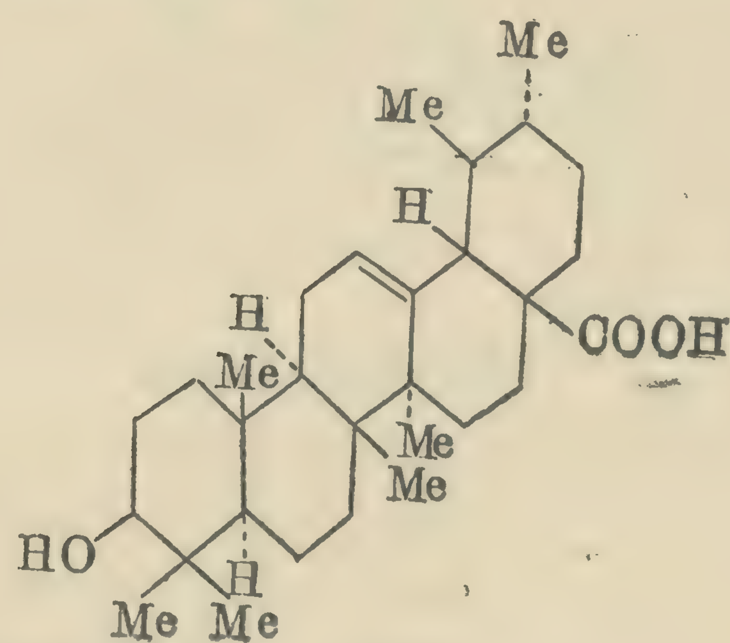
代表性 Triterpenoid 的配位表示如下：



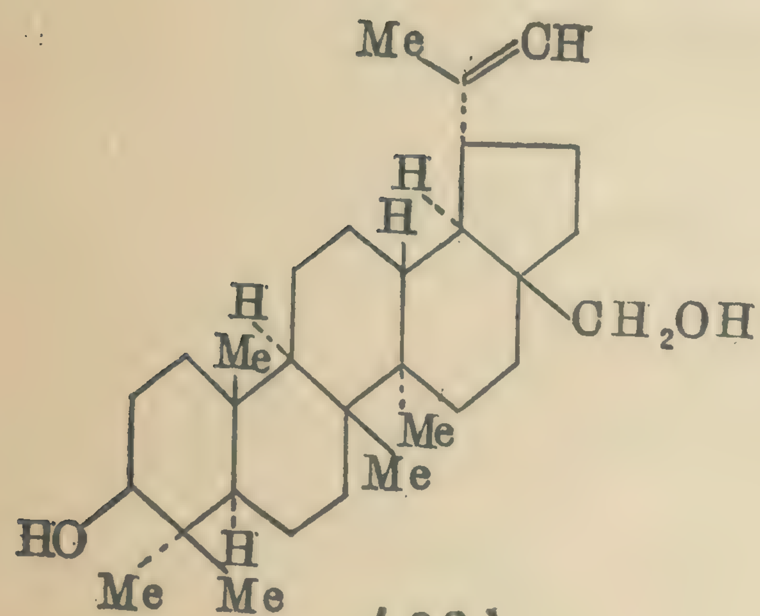
(20) Oleanane



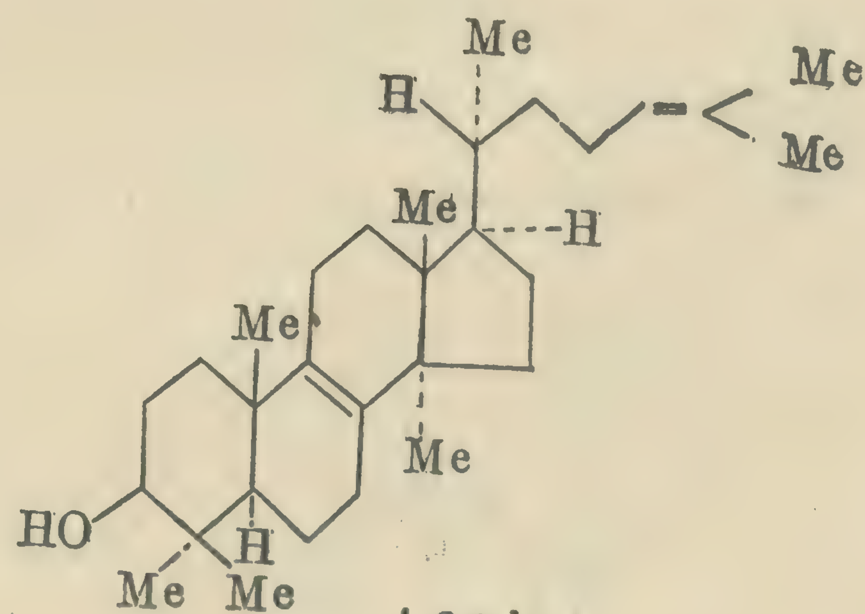
(21)
Oleanolic acid



(22)
Ursolic acid



(23)
Betulin

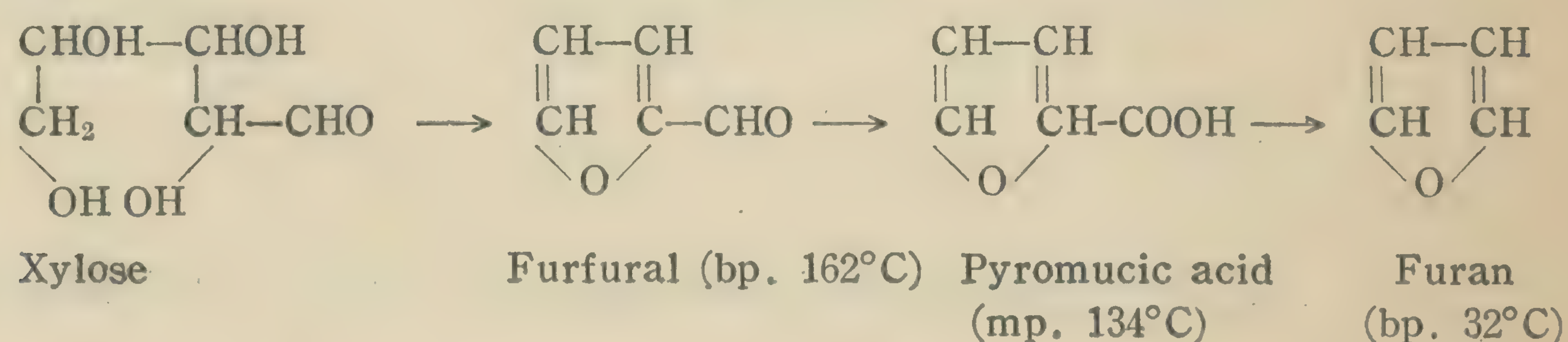


(24)
Lanosterol

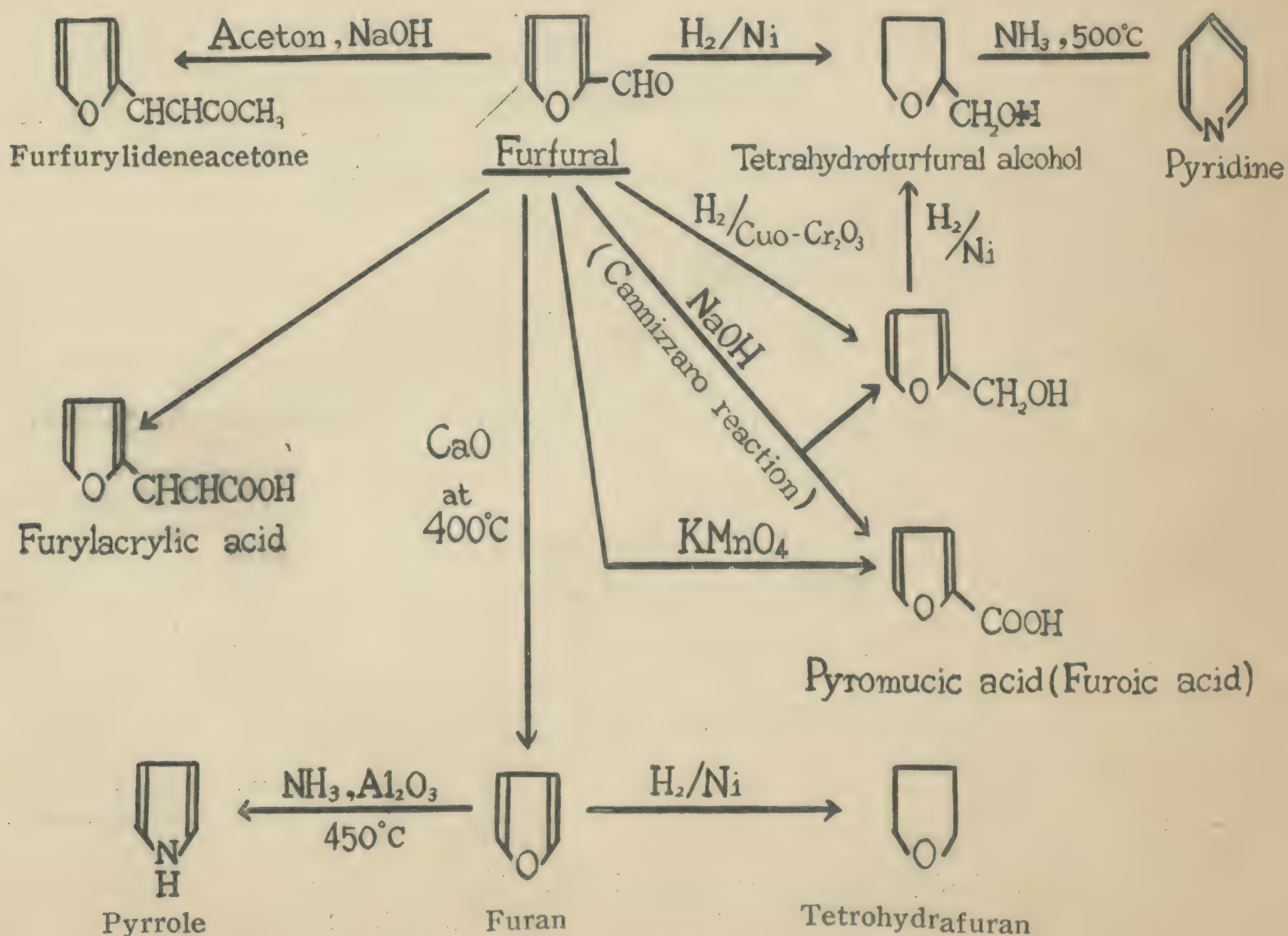
第三十八章 呋喃衍化物
Furan Derivatives

最早研究此類物質，是由糖加稀硫酸蒸餾，得到油狀的 Furfural ($C_5H_4O_2$) ，或者利用糖類之 Xylose 脫水亦可得到。

Furfural 被 KM_nO_4 氧化，生成焦性粘液酸 Pyromucic acid, Pyromucic acid 再乾餾去 CO_2 就生成了 Furan。



※ **Reaction of furfural and derived products:**



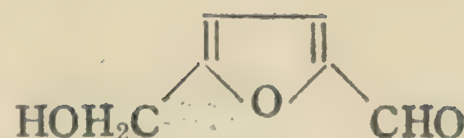
1. α-Furfurylalcohol:

bp. 171°C；存在於丁字油，炒Coffee beans中，可由Eurfural還原得到。



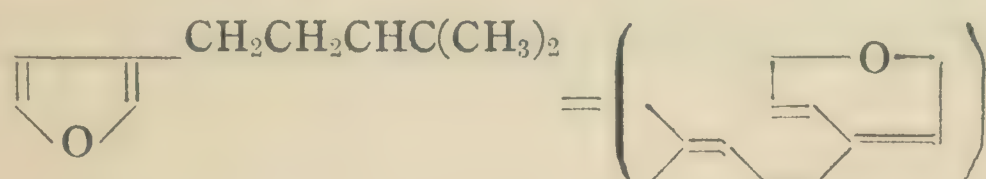
2. ω-Hydroxymethyl furfural:

mp. 33°C；bp. 120°C (0.2mm.)；可由 Pentose 或 Hexose 之氧化得到。



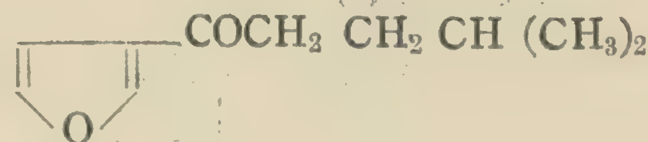
3. Perillene:

$C_{10}H_{14}O$；bp. 186°C；存在於 *Perilla citriodora* (*Labiatae*) 之精油中。[1)]



4. Perillaketone:

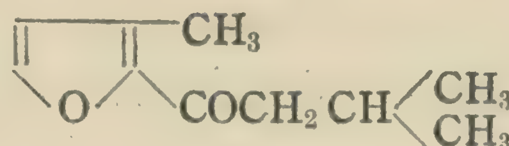
$C_{10}H_{14}O_2$ ；bp. 119°C (20mm.) ；存在於荏〔*Perilla frutescens*〕精油中。[2)]



5. Elsholtziaketone:

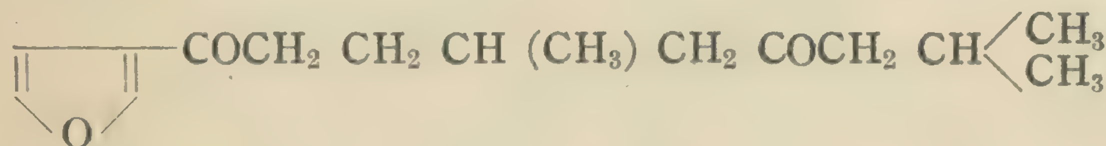
$C_{10}H_{14}O_2$；bp. 210°C；存在於香薷(*Elsholtzia patrini*)之精油中[3)]；*Elshotzia oldhami* 精油中。[4)]

Elsholtziaketone 是一種 Terpene oxide。



6. Myoporone:

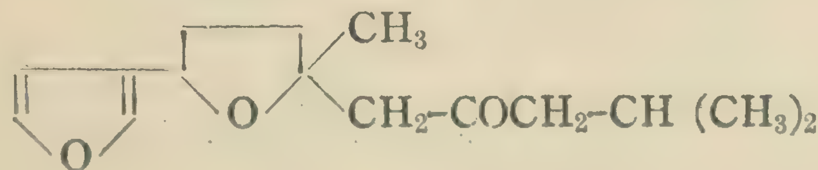
$C_{15}H_{22}O_3$；bp. 119°C；存在於 *Myoporum bontioides* 之精油中。[5)]



Myoporone 是一種 Terpene ketone.

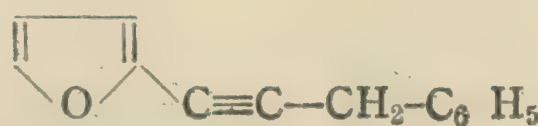
7. Ipomeamarone:

$C_{15}H_{22}O_3$；bp. 86.5°C (0.002mm.)；$[\alpha]^D$+29.9°(EtOH)；存在於蕃薯 *Ipomea batatas*。[6)]



8. Carlina-oxide:

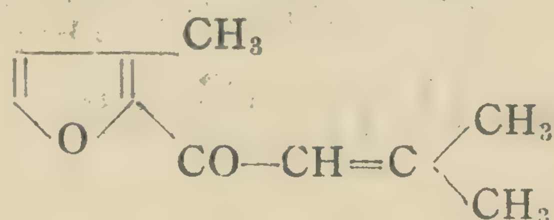
bp. 168°C；存在於歐產菊科的 *Carlina acaulis* 之精油主成分。[7)]



1) 〔鈴木：藥誌，**56**, 841 (1936)〕。
2) 〔後藤：藥誌，**57**, 77 (1937); Matsuura: Bull. Chem. **30**, 430 (1957)〕。
3) 〔朝比奈、村山：藥誌，**33**, 885 (1913); 朝比奈、桑田：藥誌，**42**, 565 (1922)〕
4) 〔Naves, Ochsner: Helv. **43**, 406, 568 (1960)〕。
5) 〔Kubota, Matsuura: Chem, and Ind. **1957**, 491〕
6) 〔樋浦：農學 **7**, 5 (1947)〕
7) 〔Semmler, Ascher: Ber. **42**, 2355 (1909)〕

9. Naginata ketone (β-Dehydroelscholtzione*):

bp.$_{20}$ 112°～116°C；存在於 *Perilla brutescens* 之精油中[1]；於* *Elsholtzia oldkami* 中。[2]



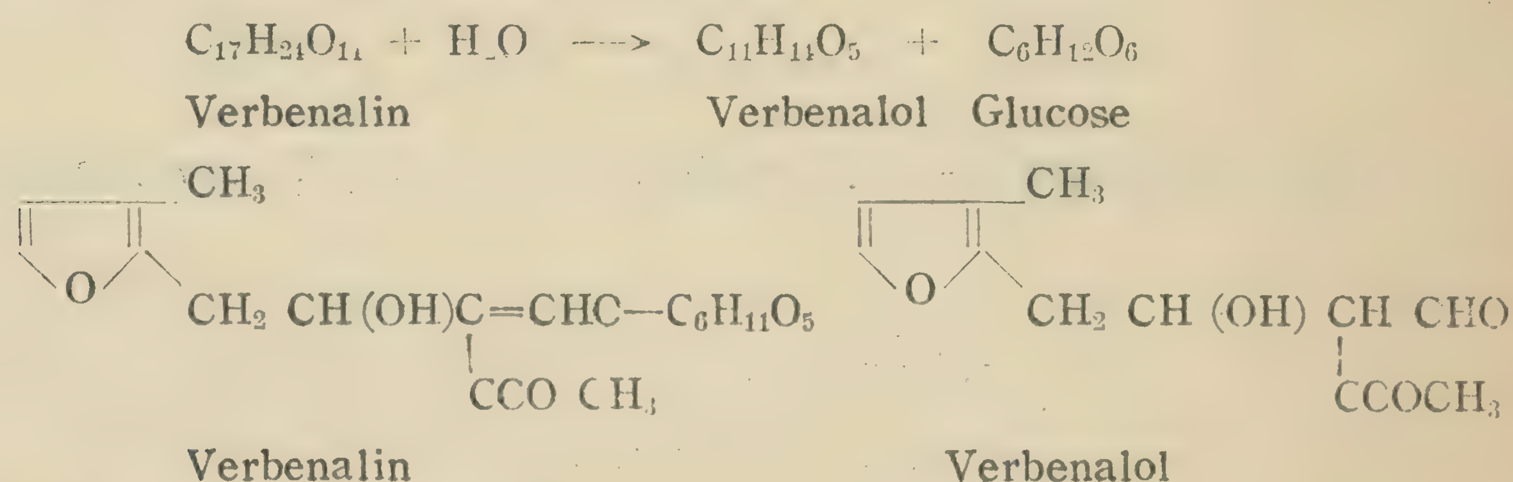
※ **馬鞭草之成分：**

10. Verberalin:

$C_{17}H_{22}O_{10}$；結晶性配醣體；與 Verbenalol 同爲馬鞭草 *Verbena officinalis* (*Verbenaceae*) 之成分。[3]

11. Verbenalol:

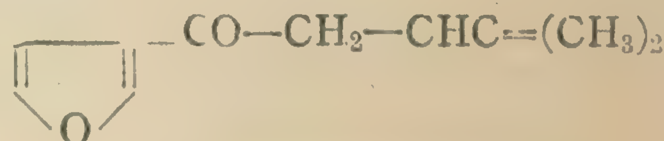
$C_{11}H_{12}O_5$；存在於 *Verbena officinalis*。[4]



※ **蘇葉之成分**[5]

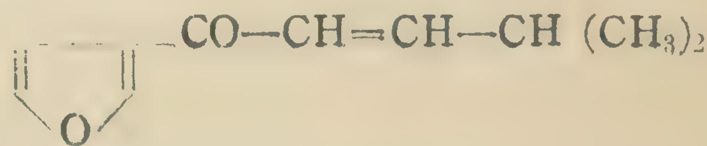
12. Egomaketone:

與 Iso-egomaketone皆爲片面紫蘇 *Perilla frutescens* var. *crispa* f. *discoler* 之成分。



13. Iso-egomaketone [1-(3-Furyl)-4-methyl-2-penten-1-one]:

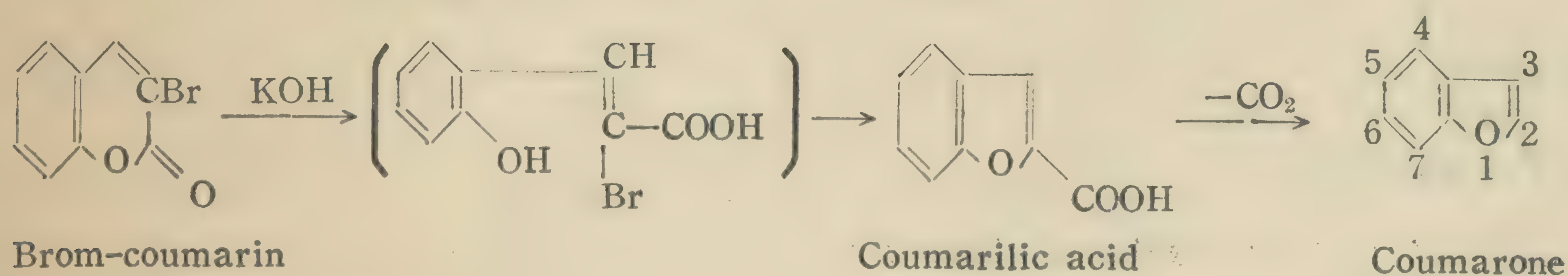
$C_{10}H_{12}O_2$；bp. 80°C。



1) [Y. Fujita, T. Ueda: Chem. and Ind. (**1960**) 236; T. Udeda: Kashi, 81, 1308, 1751, 1756 (1960)]
2) [Naves, Ochsner: Helv. **43**, 406, 568 (1960)]。
3) [Bauedier; Arch. Pharm. **246**, 272 (1909); Reichert: Arch. Pharm. **273**, 357 (1935); Reichert, Hoffmann: Arch, Pharm. **275**, 474 (1937)]。
4) [Cheymol: Bull. Soc. Chim. [5] **5**, 633; Compt. red.: **203**, 543 (1936)]
5) [伊藤：藥誌，**84**, 1123 (1964)]

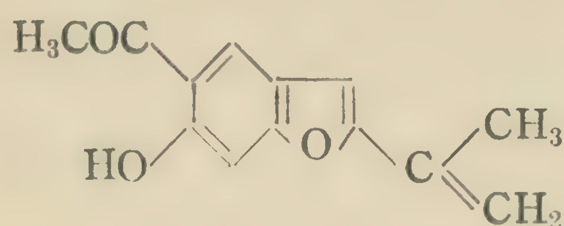
第三十九章 香豆酮衍化物
Coumarone Derivatives

Coumarone 是 Benzen 核和 Furan 核之融合化物，其基本質 Coumarone (bp. 177°C) 的合成如下：



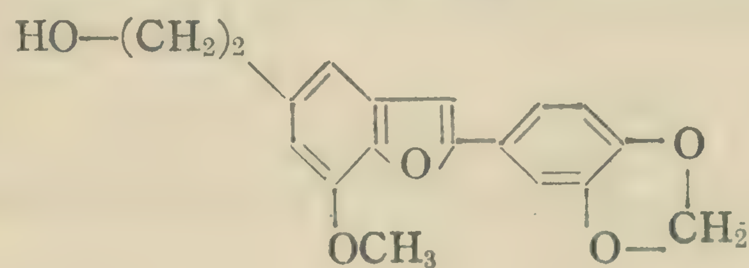
1. Euparin:

$C_{13}H_{12}O_3$；存在於蘭草 ***Eupatorium Fortuinei*** 中[1]；六月雪 ***Eupatorium quasin tripartium***。[2]



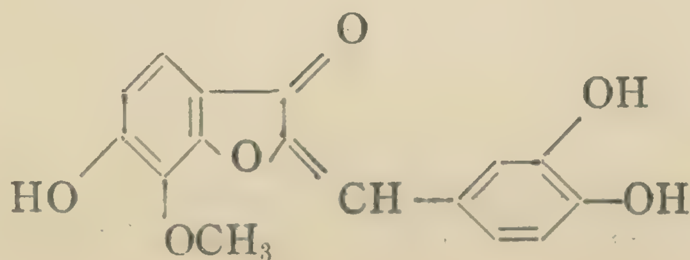
2. Egonol:

$C_{18}H_{16}O_5$..mp. 110°C。存在於 ***Styrax japonica*** 之種子油。[3]



3. Leptosidin:

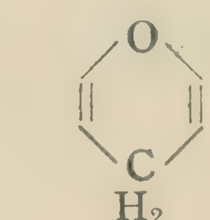
$C_{16}H_{12}O_6$； mp. 250°～254°C 。存在於 ***Coreopsis grandiflora*** (***Compositae***) 之花冠中。[4]



1) 〔中沖、森田 (1956)〕
2) 〔姜、許、吳：藥誌 **86**, 869 (1966)〕。
3) 〔川合：化誌 **60**, 513 (1939)〕。
4) 〔T.A. Geissman, W. Moje: JACS **73**, 5765 (1951)〕。

第四十章 吡喃酮衍化物
Pyrone Derivatives

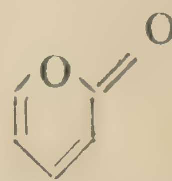
Pyrone 是 Pyrane 核上第一位的$-CH_2-$ group 氧化成$-CO-$，致$-CO-$和$-O-$成 *ortho* 位的配置者爲 α-Pyrone，成 *para* 位的配置者爲 γ-Pyrone，植物成分中，通常以 γ-Pyron 的衍化物佔大多數。α-Pyron 又名 Coumalin。



α-Pyrane



γ-Pyrone



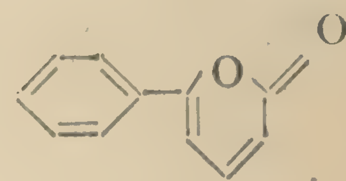
α-Pyrone (Coumalin)

1. α-吡喃酮衍化物
α-Pyrone compounds

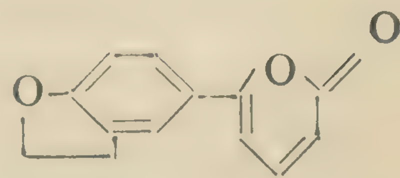
※ **Coto 皮之成分：**

(1) **Phenyl-α-coumalin:**

mp. 68°C；與 Para-cotoin 同爲 Coto bark (南美產 *Nectandra coto* 樹皮) 之成分。



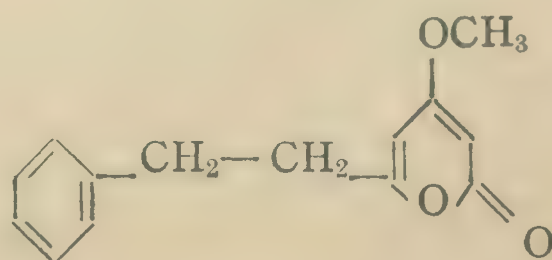
(2) **Para-cotoin:**



※ **月桃之成分** (Styryl-α-pyrone derivatives):

(1) **Dihydro-5,6-dehydrokawain** (4-Methoxy-6-phenethyl-2H-pyran-2-one):

$C_{14}H_{14}O_3$；mp. 140°C；與 5,6-Dehydrokawain 同爲月桃 (*Alpinia speciosa* 之根莖) 之成分。[1)]

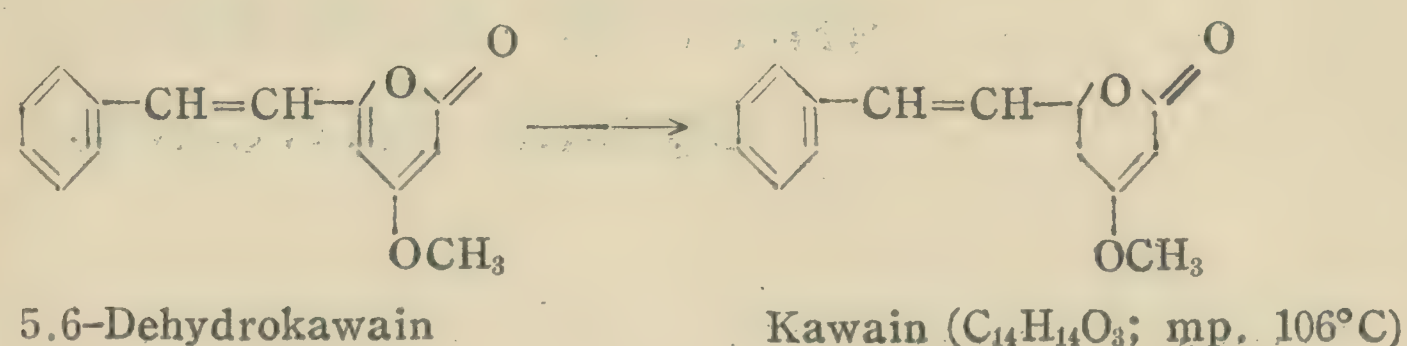


Dihydro-5.6-dehydrokawain

1) 〔木村、龍戶、中野、龍下：藥誌 86, 1184 (1966)〕。

(2) **5,6-Dehydrokawain** (4-Methoxy-6-styryl-2H-pyran-2-one):

$C_{14}H_{12}O_3$；mp. 97°C。

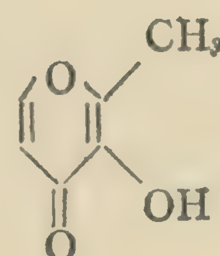


5.6-Dehydrokawain　　Kawain ($C_{14}H_{14}O_3$; mp. 106°C)

2. γ-吡喃酮衍化物
γ-Pyrone compounds

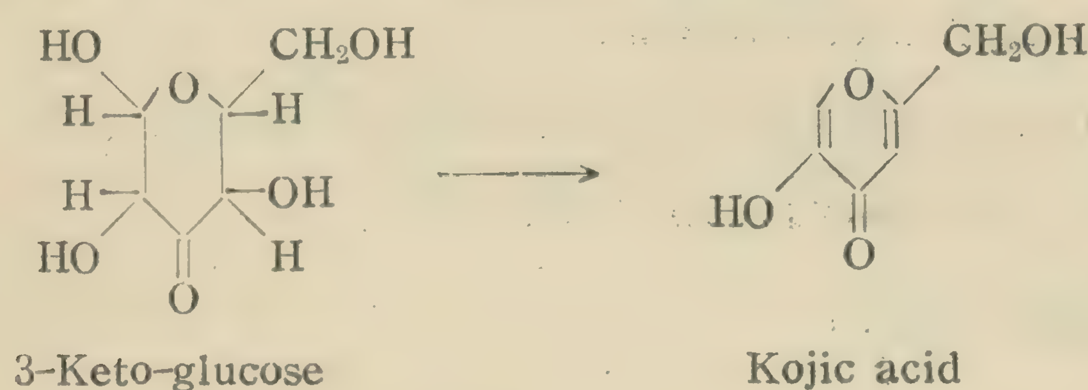
(1) **Maltol** (2-Methyl-3-hydroxy pyrone)

$C_6H_6O_3$；mp. 162°C ；柱晶；存在於 ***Larix europaea*** 樹皮， ***Abies pectinata*** 之葉中。



(2) **麴酸 Kojic acid:**

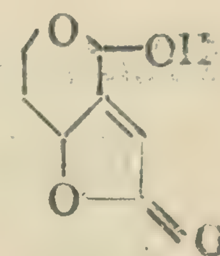
$C_6H_6O_3$；mp. 152°C；柱晶；存在於麴及其他 Aspergillus 之培養基中。[1] 與 $FeCl_3$ 試液作用呈紫色反應，可以由 3-Keto-glucose 脫水得到。



3-Keto-glucose　　Kojic acid

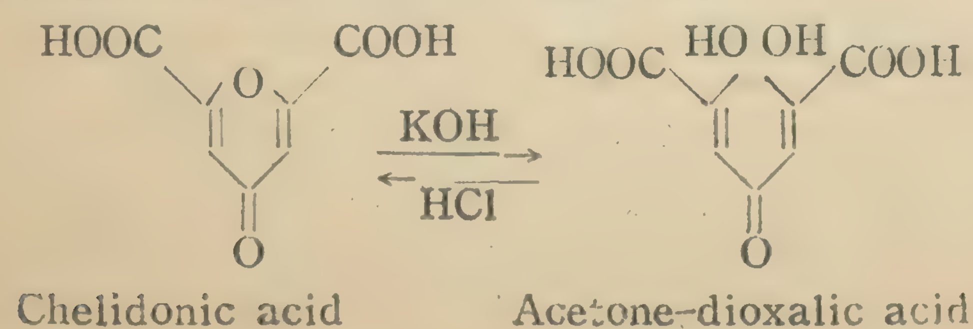
(3) **Patulin:**

$C_7H_6O_4$；mp. 111°C；是 ***Penicillium patulum*** 所產生的抗生物質；為 γ-Pyrone 衍生之 Enol-lactone。



(4) **Chelidonic acid:**

$C_7H_4O_6$；存在於 ***Chelidonium majus*** 中。



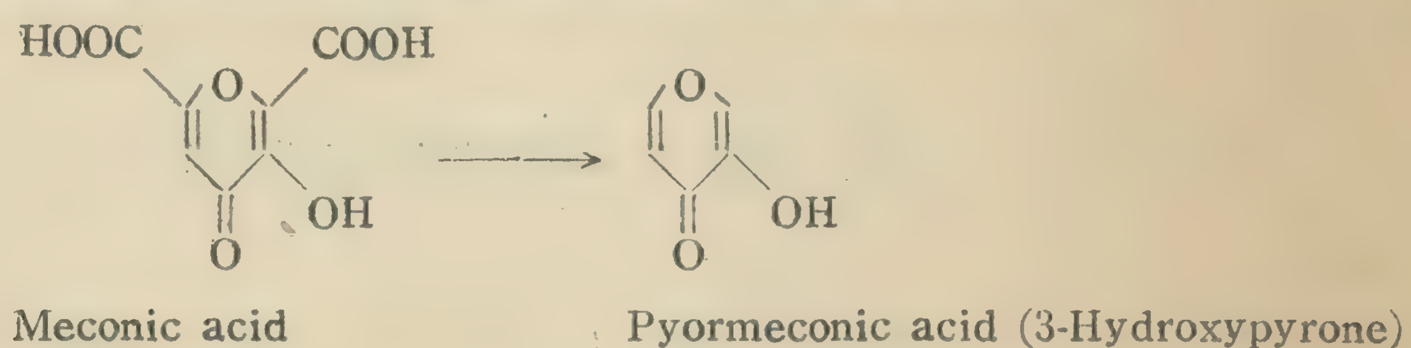
Chelidonic acid　　Acetone-dioxalic acid

1) 〔藪田：化誌 37, 1185, 1234 (1916)〕。

(5) Meconic aid:

存在於阿片中，佔約5%；其水溶液與 $FeCl_3$ 呈紅色反應；乾餾後產生 Pyromeconic acid (mp. 121°C，bp. 228°C)。

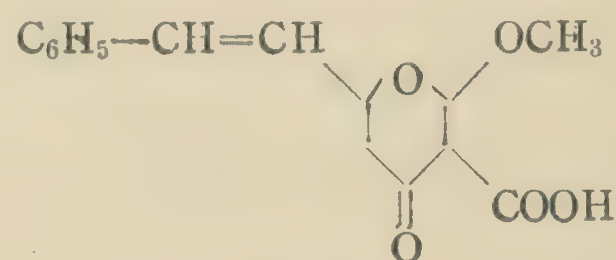
Pyromeconic acid 存在於 *Erigeron annuus* 之乾花中，含量約 0.7%。



Meconic acid Pyormeconic acid (3-Hydroxypyrone)

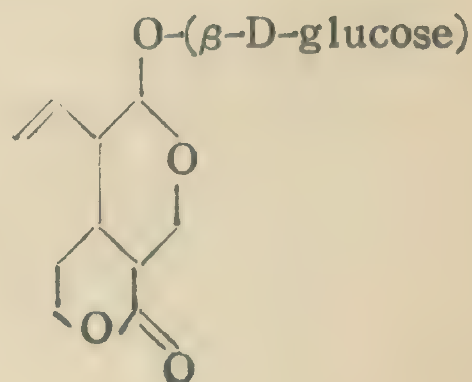
(6) Kawaic acid:

$C_{15}H_{16}O_3$；存在於 Kawa root (*Piper methysticum*)，爲結晶弱痲醉性物質。



(7) Gentiopicrin (* Gentiopicroside): [2]

$C_{16}H_{20}O_3$；mp. 191°C；存在於 *Gentiana lutea* 之根[1] 及龍膽 (*Gentiana scabra* var. *oriertalis*) 中的苦味配醣體。[2]

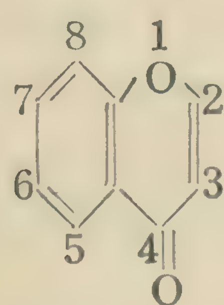


1) [F. Korte: Ber. 87, 780, 1357 (1954)]

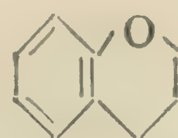
2) [* Canonica, Pelizzoni, Manitto, Jommi: C. A. 55, 7402 (1961); Tetrahedron Letters 1960, 7]。

第四十一章 色素酮及氫化色素酮衍化物
Chromone and Chroman Derivatives

Chromone 是 Benzen 核與 Pyrone 核的融合化物，Chroman 又是 Pyrone ring 的氫化物。



Chromone



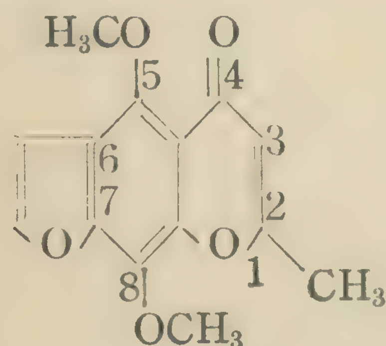
Chroman

1. **Khellin** (5-8-Dimethyoxy-2-methyl-6,7-furanochromone):

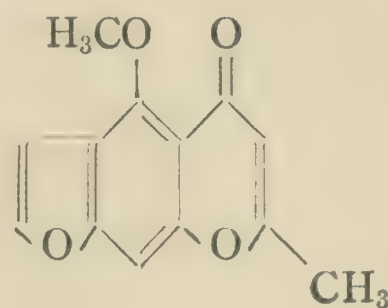
$C_{14}H_{14}O_5$；mp. 155°C；無色針晶；存在於 Khella (*Ammi visnaga*) 果實中。[1]

Khellin 有冠狀動脈擴張作用，對喘息、狹心症、膽石痛、百日咳的治療有效。

Visnagin 與 Khellin 的不同在於第八位碳少了一個 methoxyl group ($-OCH_3$)，仍爲 *Ammi visnaga* 果實之成分。[2]



Khellin



Visnagin (mp. 145°C)

又Khellin 的確認反應，可將本品0.01%的乙醇或水溶液一滴，加入少量的 NaOH 或 KOH，二分鐘內有濃紅色反應 (2-Methyl-γ-pyrone)。[3]

2. **Haematoxylin:**

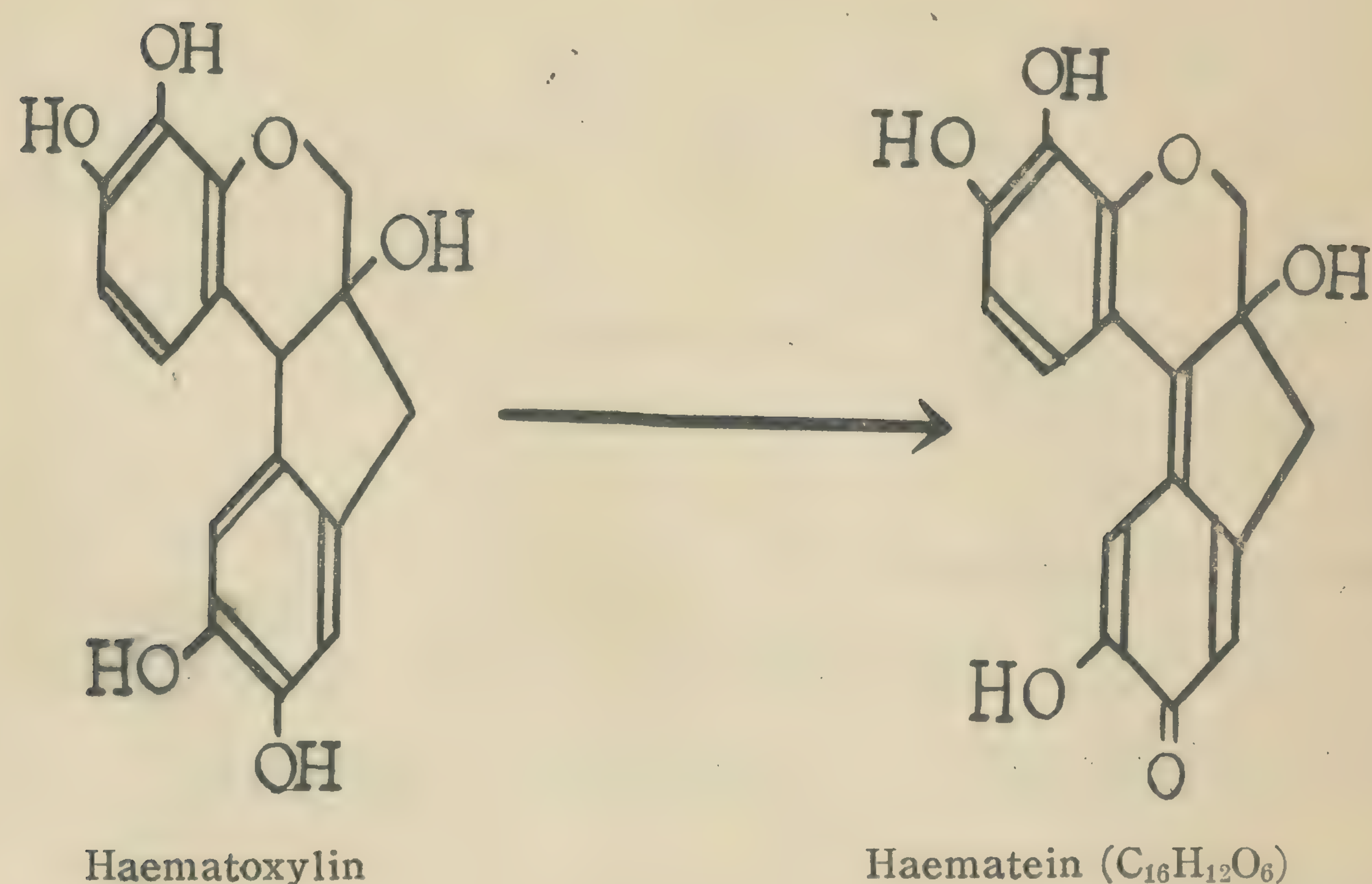
$C_{16}H_{14}O_6$；淡黃色針晶。存在於南美產豆科喬木 *Haematoxylum campechianum* (Log wood) 之心材中，溶解於 alkali 中呈藍色，於空氣中氧化變紅褐色的 Haematein，用於鏡檢植物柔組織之染色。

---

1) 〔Späth: Ber. **71**, 106 (1938); Baxter: JCS **1949**, 30; Clark: Gardner: JOC **15**, 841 (1950); Schünberg: JACS. **72**, 1611, 3396 (1950)〕。

2) 〔Hutter: Ch. Rv. **48**, 543 (1951); 渡邊：藥研 **24**, 539 (1952)〕。

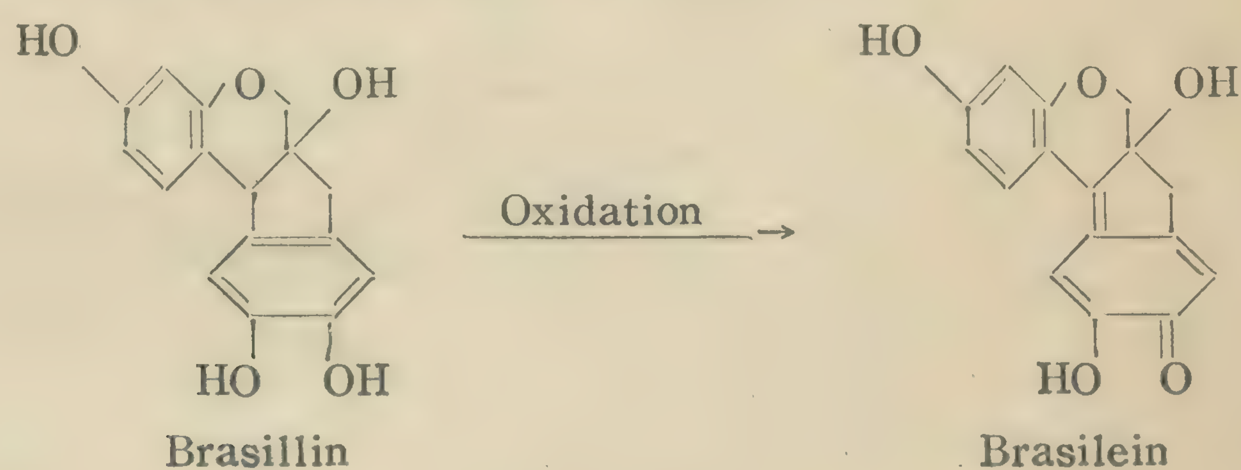
3) 〔Fahmy, Bardran, Messeid: J. Pharm. Pharcol **1**, 529, 535 (1949)〕。



3. Brasillin:

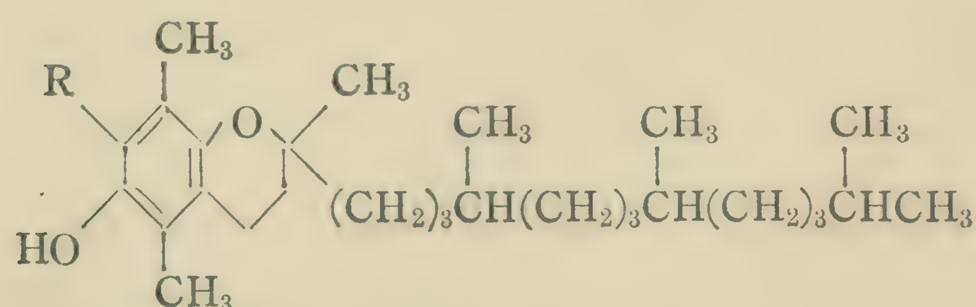
$C_{16}H_{14}O_5$ ； mp. 130°C (decomp.) ； 無色針晶 ； 存在於 Brazil wood (*Caesalpinia brasiliensis*), Sappan wood (*Caesalpinia sappan*，蘇方木) 中。

溶於 NaOH solution，氧化後生成濃紅色的 Brasilein



4. Tocopherol (Vitamin E):

mp. 156°～160°C (α-form)；mp. 132°C (β-form) ；存在於米及小麥之胚芽油中，含量約 0.25 %。[1]

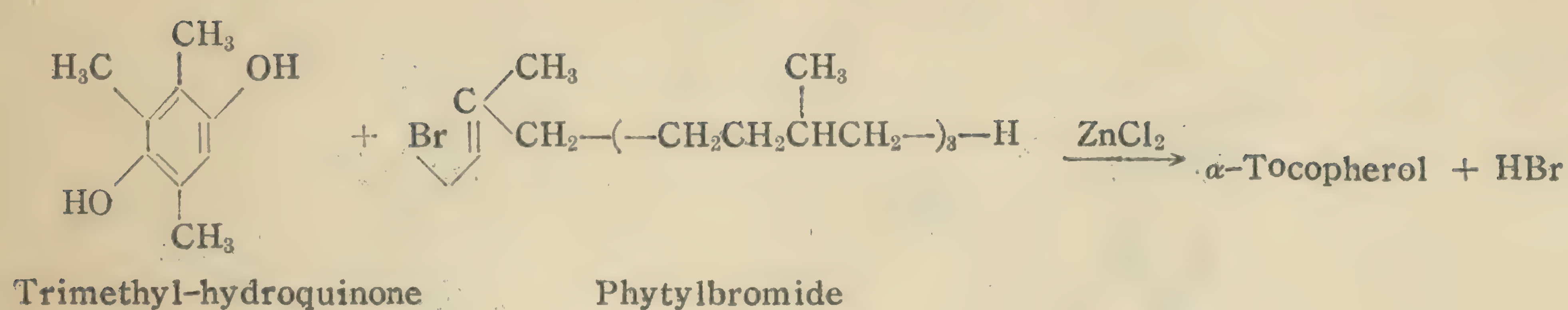


R= —CH_3, α—Tocopherol 〔2—(4′,8′,12′—trimethyl-tridecyl) —2,5,7,8—tetramethyl-6-hydroxy-chroman〕[2]

R= —H. β—Tocopherl.

Tocopherol 可利用 Karrer 氏的合成法：

1) 〔Evans: J. Biol. Chem. **113**, 319 (1936)〕。
2) 〔Fernholz: JACS. **59**, 1154 (1937)〕。



5. 印度大麻成分：

(1) Tetrahydrocannabinol:

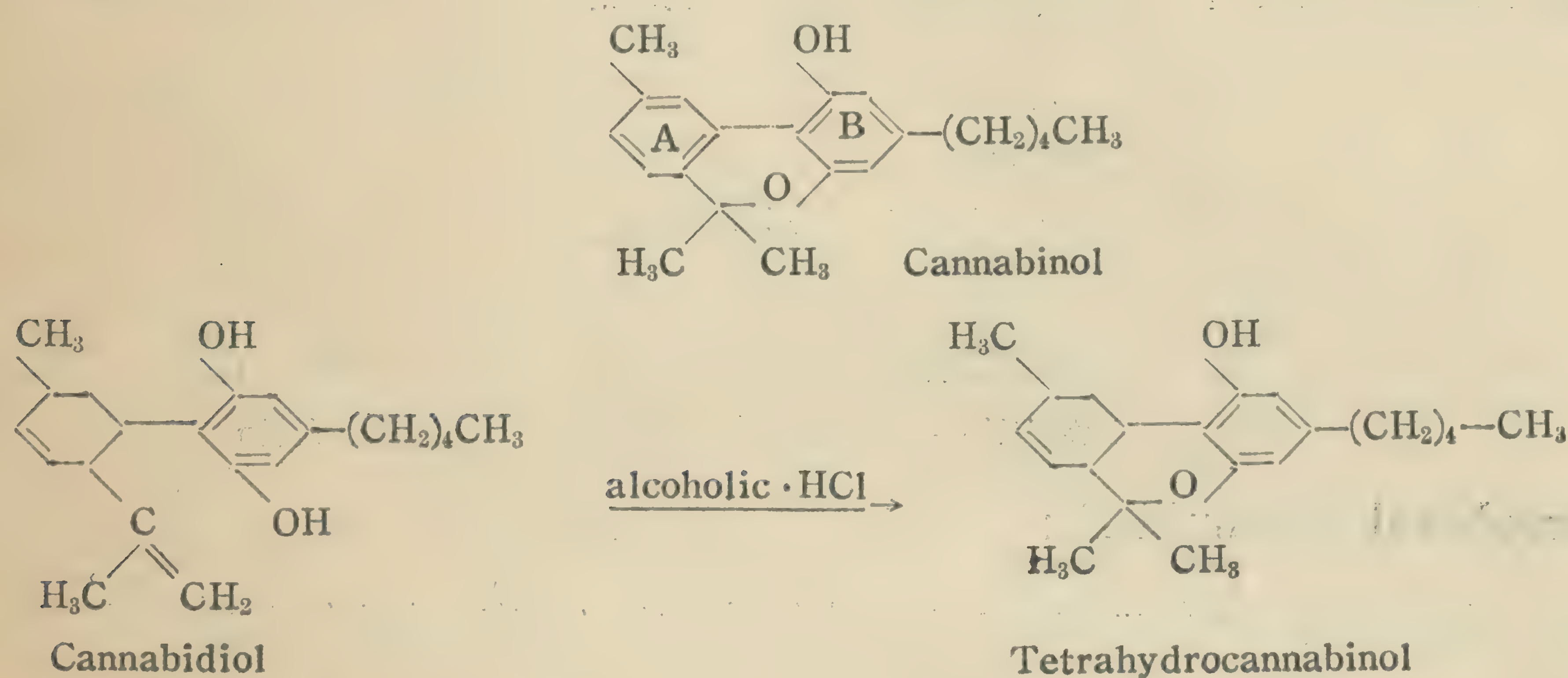
$C_{21}H_{30}O_2$，麻醉作用甚强，與 Cannabidiol, Cannabinol 同存於 Indian hemp (*Cannabis sativa* var. *indica*) 雌花穗樹脂中。[1] 是 Cannabinol A 環的氫化物。

(2) Cannabidiol:

$C_{21}H_{30}O_2$；mp. 67°C。

(3) Cannabinol:

$C_{21}H_{26}O_2$；mp. 77°。



6. Derris 根之成分：

(1) Rotenone:

$C_{23}H_{22}O_6$；mp. 163°C；六角板晶。[2] 存在於 Derris root [3]，魚藤 *Derris elliptica*，麻六甲魚藤 *Derris malaccensis* 等之根，路藤 *Millettia taiwaniana, Piscidia erythrina*。[4]

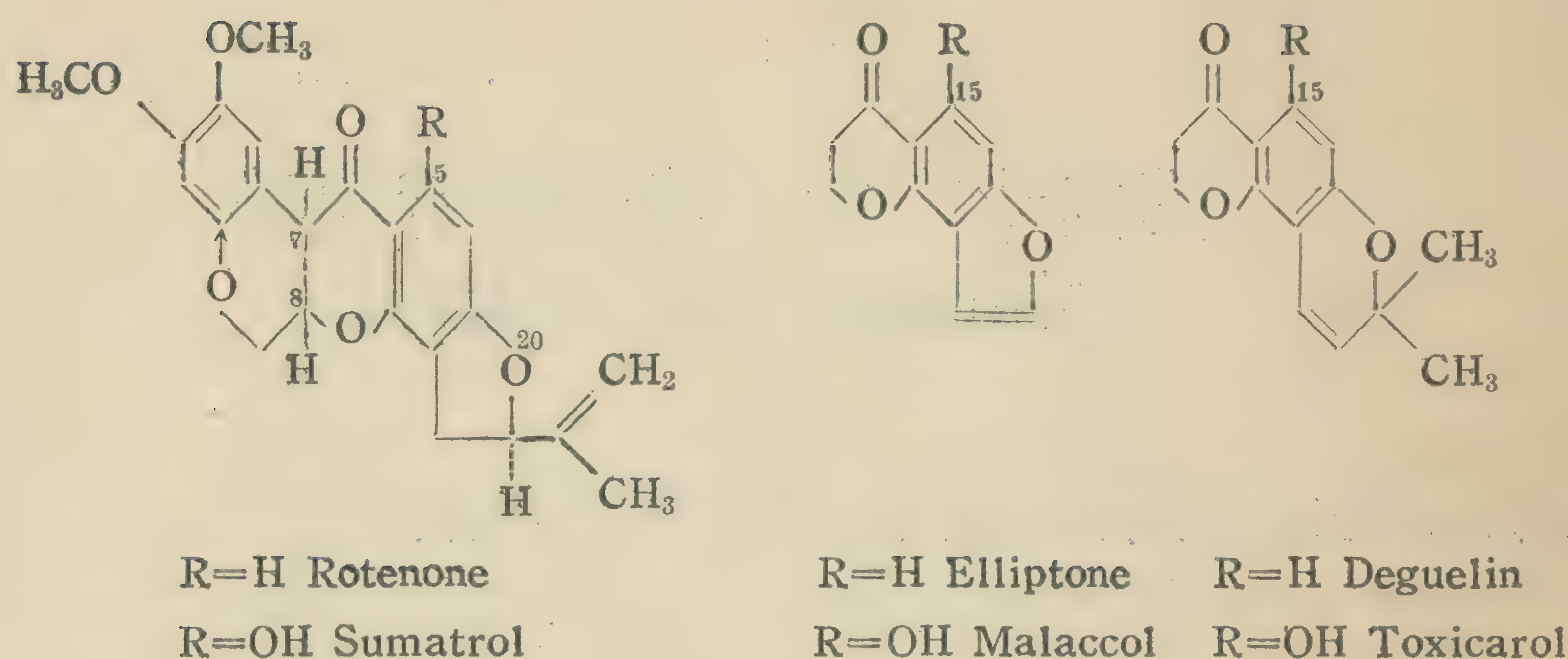
又 Derris 根之成分除 Rotenone 外，尚有 Sumatrol, Elliptone, Malaccol, Deguelin, Toxicarol 等。

1) 〔Work: Bio. J. **33**, 123 (1939); Adams: JACS, **62**, 196, 732 735, 2194, 2204 (1940); **63**, 2209 (1941); **70**, 664 (1948)〕。

2) 〔武井：理研 **11**, 785 (1932); Ber. **65**,, 1041 (1932)；刈米、渥美：藥誌 **43**, 10, 739 (1923); Miyano et al; Bull. Agr. Japan **24**, 218, 540 (1960); **22**, 130, 338 (1958)〕。

3) 〔武井、宮島：Derris (朝倉書局) (1944)；山口：藥大全補 **3**, 159 (1951)〕

4) 〔Kapoor et al: Helv. **40**, 1574 (1957)〕。



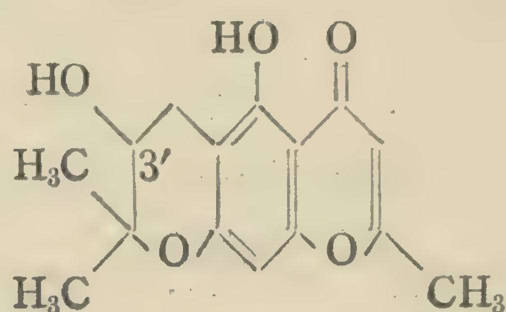
R=H Rotenone R=H Elliptone R=H Deguelin

R=OH Sumatrol R=OH Malaccol R=OH Toxicarol

7. Hamaudol:*

$C_{15}H_{16}O_5$；mp. 197.5°C；淡黃色針晶。存在於 HAMAUDO (*Angelica japonica*) 之根[1]，山當歸 (*Angelica hirsutiflora*) 中。[2]

* 2-Methyl-5-hydroxy-Chromone derivative



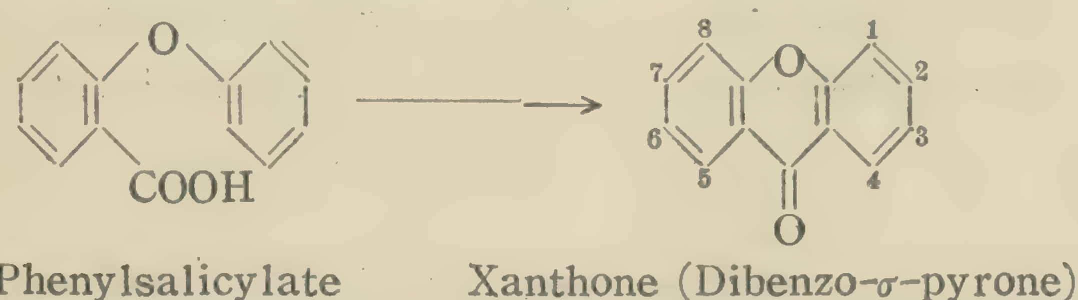
8. Hamaudol-3′-acetate:

$C_{17}H_{18}O_6$；mp. 125°～126.5°；是 Hamaubol 上的 alcoholic －OH 與 Acetyl 作用的 Acetyl 化化合物。存在於山當歸 *Angelica hirsutiflora*[3]，白根川芎 *Angelica polymorpha*。[4]

1) 〔秦、新田：藥誌 **85**, 55 (1965)〕
2) 〔秦、小澤、池城、顏：藥誌 **85**, 656 (1965)〕。
3) 〔秦、小澤、池城、顏：藥誌**85**, 656 (1965)〕
4) 〔秦、小澤、池城：藥誌 **87**, 464 (1967)〕。

第四十二章 黃色素衍化物
Xanthone Derivatives

Phenyl-salicylate 的閉環型化合物，通常具有黃色的特徵。



Phenylsalicylate　　Xanthone (Dibenzo-σ-pyrone)

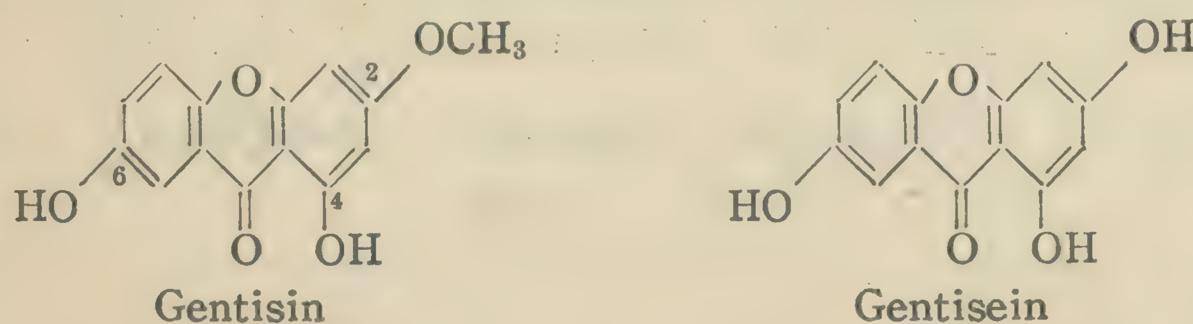
1. Euxanthone (3,5-Dihydroxy-xanthone):

$C_{13}H_{18}O_4$; mp. 237°C ; 黃色針晶，爲 Indian yellow 染料，其第三位上的 Hydroxyl group (3,−OH) 與 Glucuronic acid 結合成 Euxanthic acid (mp. 162°C)。

2. Gentisin (2-Methoxy-4,6-dihydroxy-xanthone):

$C_{14}H_{10}O_5$; mp. 267°C ; 黃色針晶。存在於 *Gentiana lutea* 及其他 *Gentiana* 屬之根部中。

是 **Gentisein** (2,4,6-Trihydroxy-xanthone) 的 2-Monomethyl ether。



Gentisin　　Gentisein

3. Swertianol (1-Methoxy-4,5,7-trihydroxy-xanthone):

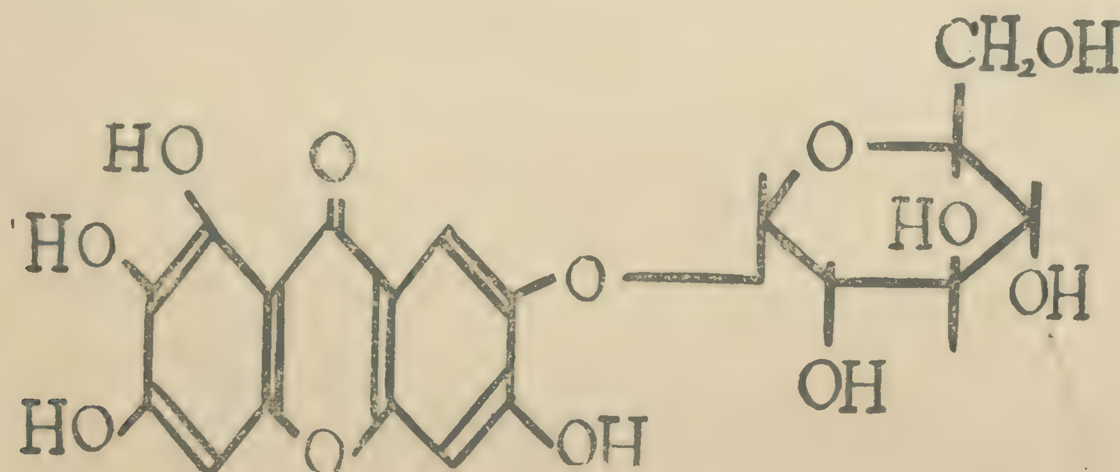
$C_{14}H_{10}O_6$; mp. 267°C ; 存在於當藥 *Swertia japonica, Swertia tosaensis* 的全草中之配醣體 Swertianolin (5-glucoside)。[1)]

4. Ravenelin (2-Methyl-1,4,5-trihydroxy-xanthone):

mp. 268°C ; 存在於 *Helminthosporum raveneli, Helminthosporum turcicum* 菌絲中。

5. Mangiferin:

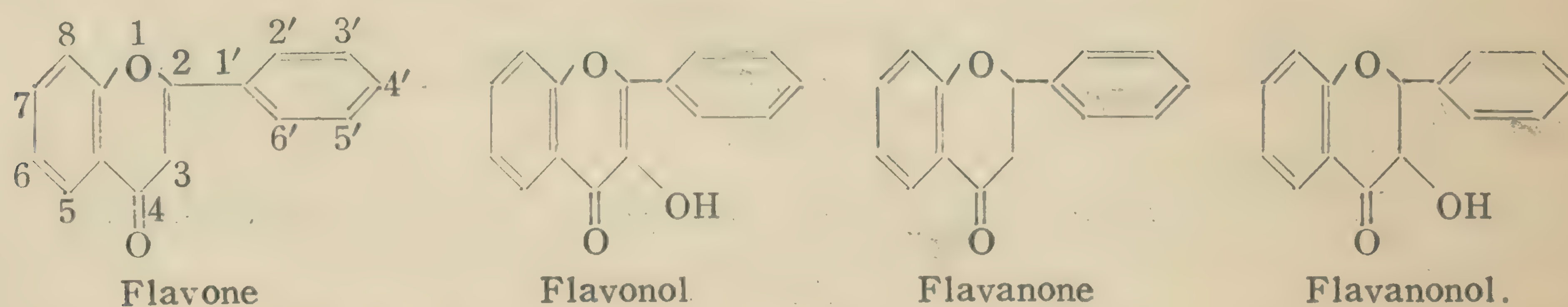
$C_{19}H_{18}O_{11}$; 存在於 Mango (*Mangifera indica*)[2)]



1) 〔柳瀨：藥誌，**61**, 341 (1941)〕。
2) 〔R. Iseda:Bull. Chem. Japan **30**, 625, 629 (1957)〕。

第四十三章 類 黃 鹼 素[1]
Flavonoids

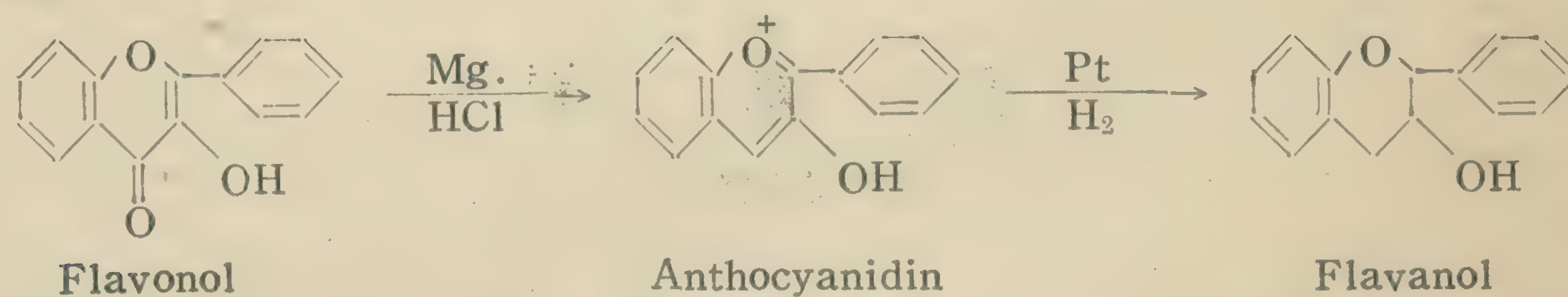
Flavone 卽 2-Phenylchromone，而其第三位碳上有 Hydroxyl group者叫Flavonol，兩者的 Pyrone 核上皆有雙重結合，兩者的雙重結合經飽和後，則分別稱為 Flavanone 及 Flavanonol (Flavanolone)；以上四者總稱為 Flavonoids。植物成分中的 Flavonoid，大都與 hydroxyl group 或 methoxyl group 結合。



Flavone Flavonol Flavanone Flavanonol.

Flavonol 與鎂帶反應 (Mg+HCl) 被還原而變成紅色素之 Anthocyanidin，其配醣體卽花色素 Anthocyan。

Flavonol 與鉑 (Pt) 的接觸還原生成 Flavanol；添加 Hydroxyl group，生成 Tannin (Catechol)。



Flavonol Anthocyanidin Flavanol

Flavonoid 往往形成配醣體，存在於植物之花弁、葉、莖、果實、種子及根等部位，為溶於主細胞液中的黃色色素。

Flavonoid 是淡黃色，或極少數為無色的結晶，難溶於水，易溶於熱酒精中。

對於含有 Flavonoid 的檢出，可將一到二克的植物試料，以 10c.c. 的酒精溫浸，滴加二至三滴的稀鹽酸，及一小片的鎂帶，將在鎂帶的周圍漸次有紅色反應；或直接將白花於水蒸氣中與 Ammonia 接觸蒸餾，則有鮮黃色產生。[2]

Flavonoid 的應用：Flavonol 有利尿作用[3]；在植物生藥中往往成鉀鹽 (K-salt)，除利尿作用外，亦往往有瀉下作用；含有 Kaempferol，營實，白桃花就是峻下劑；除外如 Rutin, My-

1) 〔Recent developments in the chemistry of flavonoids, T.R. Sheshadri: Tetrahedron **6**, 159 (1959)；服部：植物色素 (岩波書局，1936)；化實，II. 11, 1 (1941); Geissman: P. T. III, 450 (1955); Karrer et al: Klein III, 851, 941 (1932)〕。

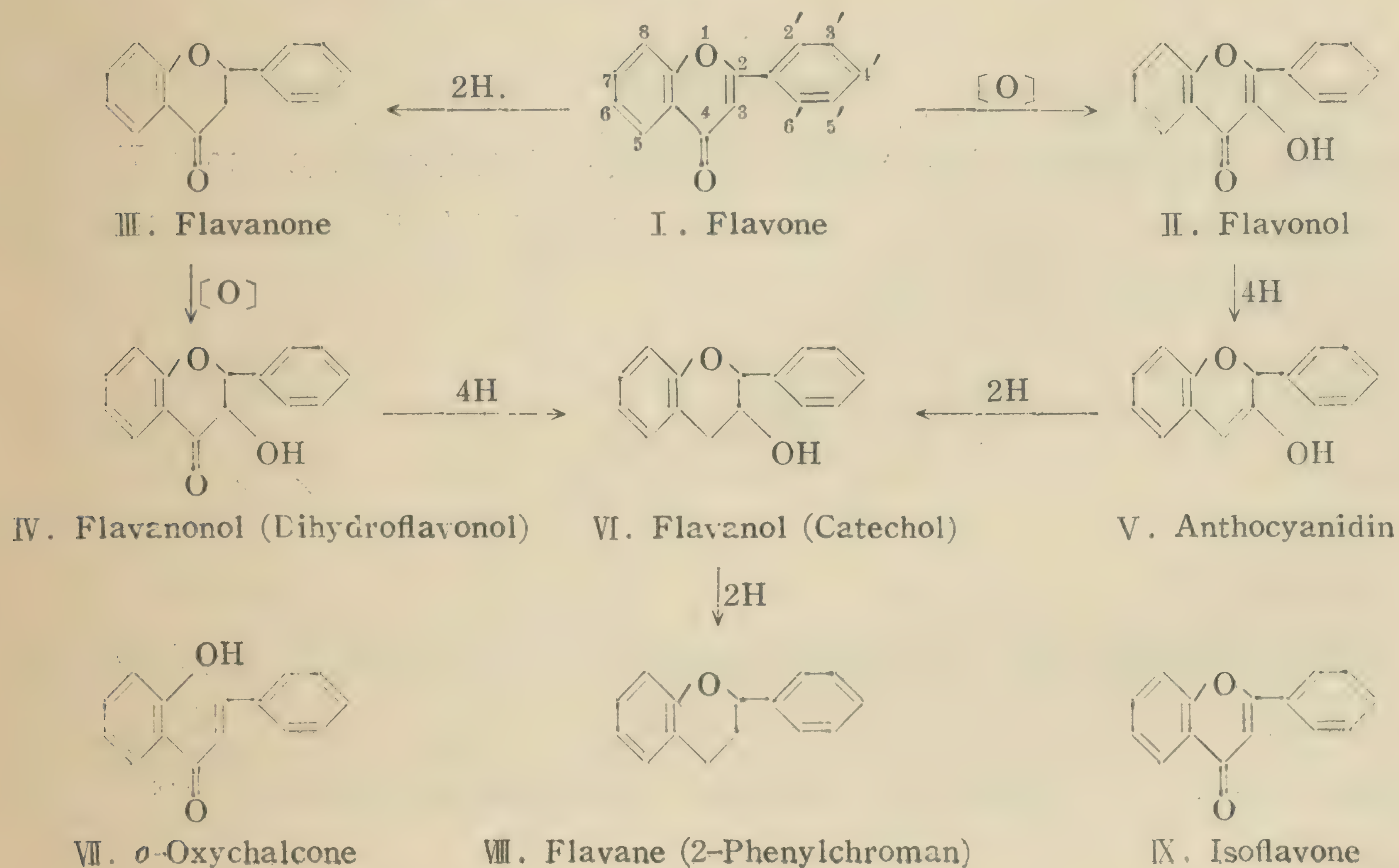
2) 〔柴田、岸田：植物，**29**, 118 (1915)〕。

3) 〔中村、太田、福地：藥誌，**55**, 800, 1332 (1935); **56**, 441, 569 (1936)〕

ricetin, Hesperidin, Quercetin 等有類似 Vitamin P 的作用，是毛細血管强化劑。[1]

又如槲皮中之 Quercetin；楊梅皮中之 Myricetin，福木中之 Fukugetin 等，往往呈金屬鹽或有色錯鹽，可供染劑用。

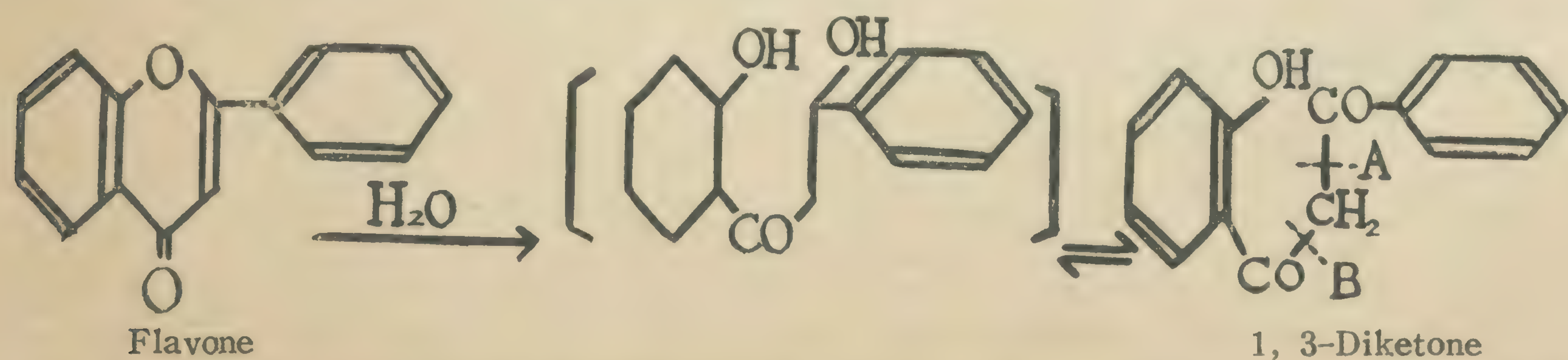
※ **Flavonoids 的化學精造和相互關係：**



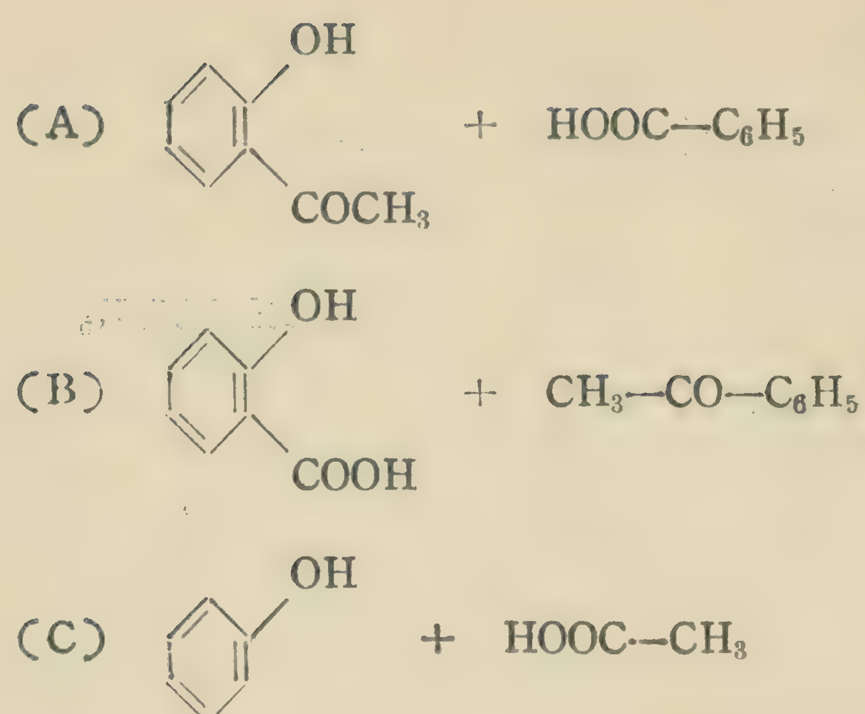
1. 黃　　鹼　　素
Flavones

爲無色到黃色之物質，廣佈於花・葉・根中，於細胞液中成配糖體存在，有保護個體免受紫外線之害的作用。[2]

Flavone 與 Alcoholic Ba $(OH)_2$ 作用，於 pyrone ring 裂開；又與 alkaline solution 加熱，則於(A)及(B)處裂開生成 1,3-Diketone，更 Fusion 成四種分解物，由(A)分解成的 Hydroxyacetophenone 更分爲二，所得之總分解物共有六種。

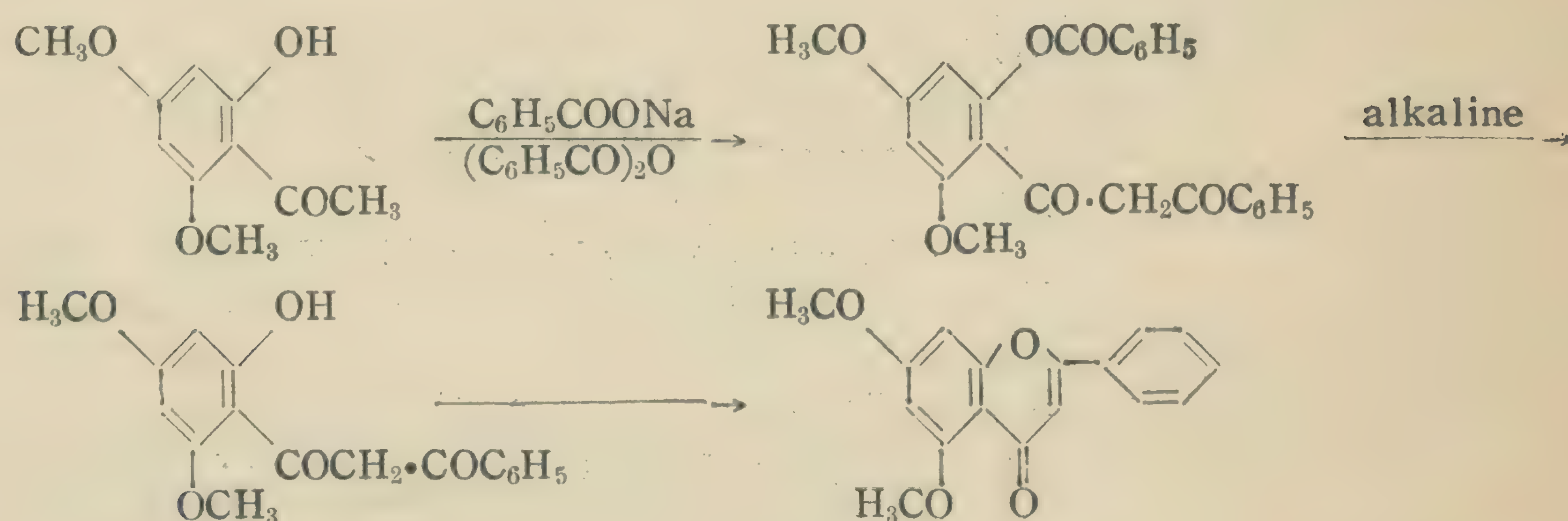


1) 〔小澤、奥田、松本、川西、藤井：藥誌，**71**，1173 (1951)〕。
2) 〔柴田、永井：植誌，**30**，149 (1916)〕。

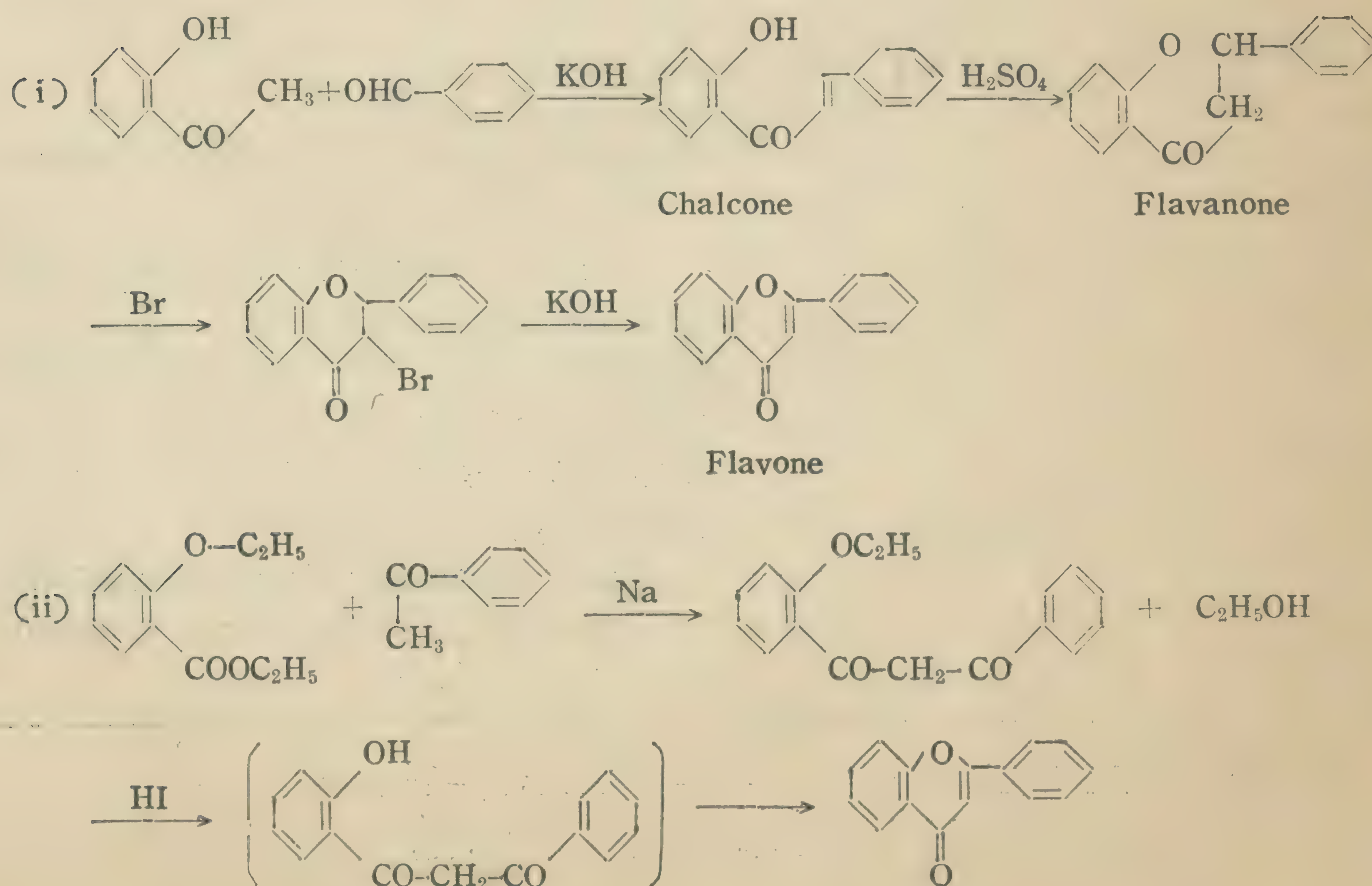


Flavone 的合成法有三，分示於後：

a. Robinson's method:

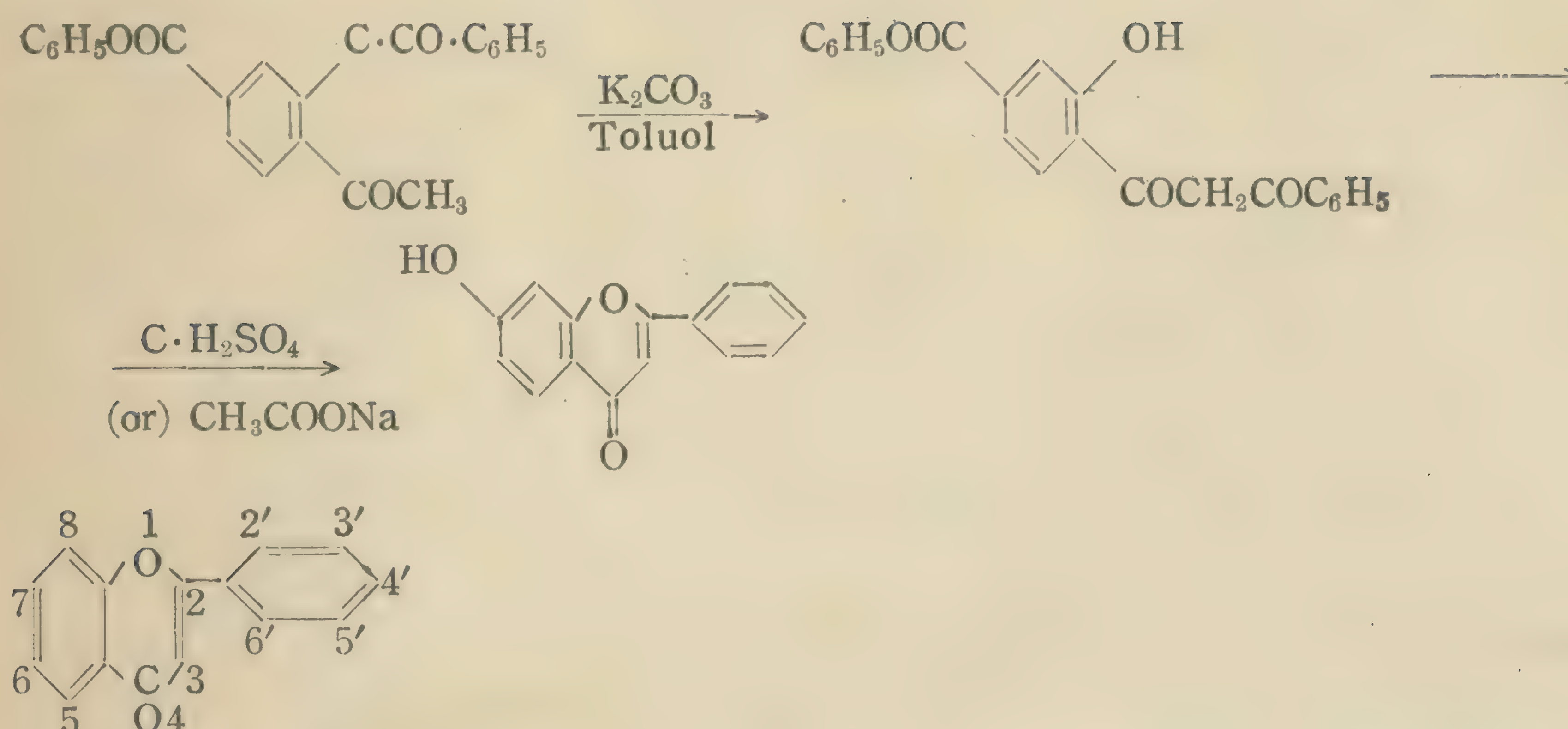


b. Kostanezcki method[1]



1) 〔Kostanezcki: Ber. **38**, 2187 (1905)；小澤、奧田、川西、藤井：藥誌，**71**, 1178 (1951)〕。

c. Baker's method[1]

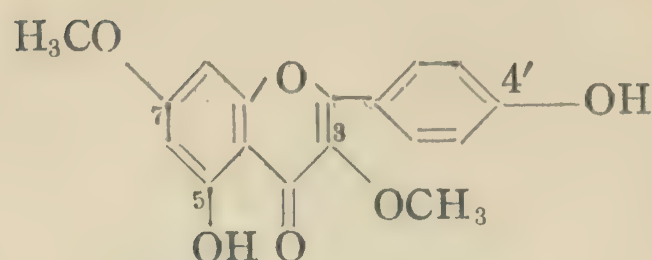


Flavones	OH之位置 (-OCH$_3$)	mp. (°C)	所　　　在
Flavone		97	*Prirmula modesta* (雪割草)
Primetin	5,6	231	〃
Chrysin	5,7	275	Popula 之冬芽，5-Glucoside (Toringin): *Cormus tschonoski* 樹皮
Strobochrysin	5,7,6:-CH$_3$	310	*Pinus strobus*
Pratol	7,(4′)	262	*Trifolium pratense* 之花
Apigenin	5,7,4′	345	Dahlia, 7-Apio-glucoside (Apiin): *Apium graveolens* 葉，7-Glucoside (Cosmosiin): *Cosmos* 之花
Acacetin	5,7,(4′)	259	7-Rhamno-glucoside (Acaciin): *Robinia pseudo-acacia* 之葉
Genkwanin	5,4′,(7)	288	芫花 (*Daphne genkwa*)
Kayaflavone	(二重分子 Flavone)	315	*Toreyr nucifera*
Sotetsuflavone	〃	265	*Cycas revoluta* (蘇鐵)
Hinokiflavone	〃	340	*Chamaecyparis obtusa*
Baicalein	,6,7	263	7-Glucuronide (Baicalin): *Scutellaria baicalensis* (黃芩)
Wogonin	5,7,(8)	203	〃
Scutellarein	5,6,7,4′	350	7-Glucuronide (Scutellarin): *S. altissima* 之葉、花;
Luteolin	5,7,3′,4′	329	*Reseda lutela* 之全草，Digitalis.
Diosmetin	5,7,3′,(4′)	355	Rhamno-glucoside (Diosmin): 薺 (*Capsella bursa-pastoris*)
Nobiletin	(5,6,7,8,3′,4′)	134	宜昌橘 (*Citrus ichagensis*) 之果皮
Fukugetin		289	福木 (*Garcinia spicata* 之樹皮)
Ginkgetin	(二重分子 Flavone)	297	銀杏之葉 0.03%
Saponaretin	〃	226	7-Glucoside (Saponarin): *Saponaria officinalis*
Vitexin	〃	260	*Vitex litoralis* 之材，木槿 (*Hibiscus syriacus*) 之花
Ponkanetin	5,6,7,8,4′		椪柑 (*Citrus reticulata*)

1. **Kumatakenin** (5,4′-Dihydroxy-3,7-dimethoxy-flavone):

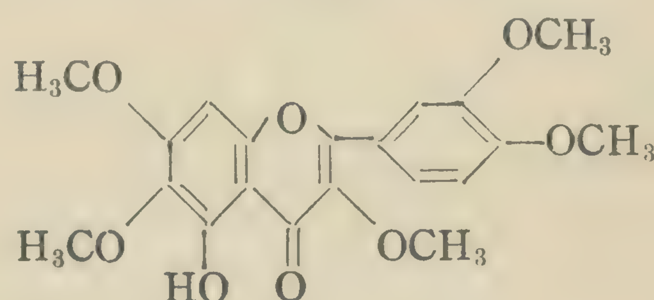
$C_{17}H_{14}O_6$; mp. 247°C ; 存在於 *Alpinia kumatake* (*Zingiberaceae*)[2]

1) 〔Baker: JCS, **1933**, 1380.〕
2) 〔木村、瀧戸、高橋、君島：藥誌，**87**, 440 (1967)〕。



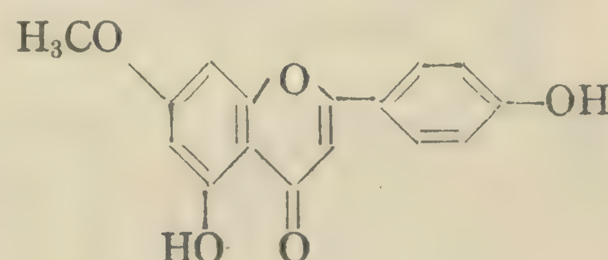
2. Artemisetin (5-Hydroxy-3,6,7,3′,4′-pentamethoxy-flavone):

$C_{20}H_{20}O_8$; mp. 168°C ; 存在於 *Artemisia absinthium*。[1]



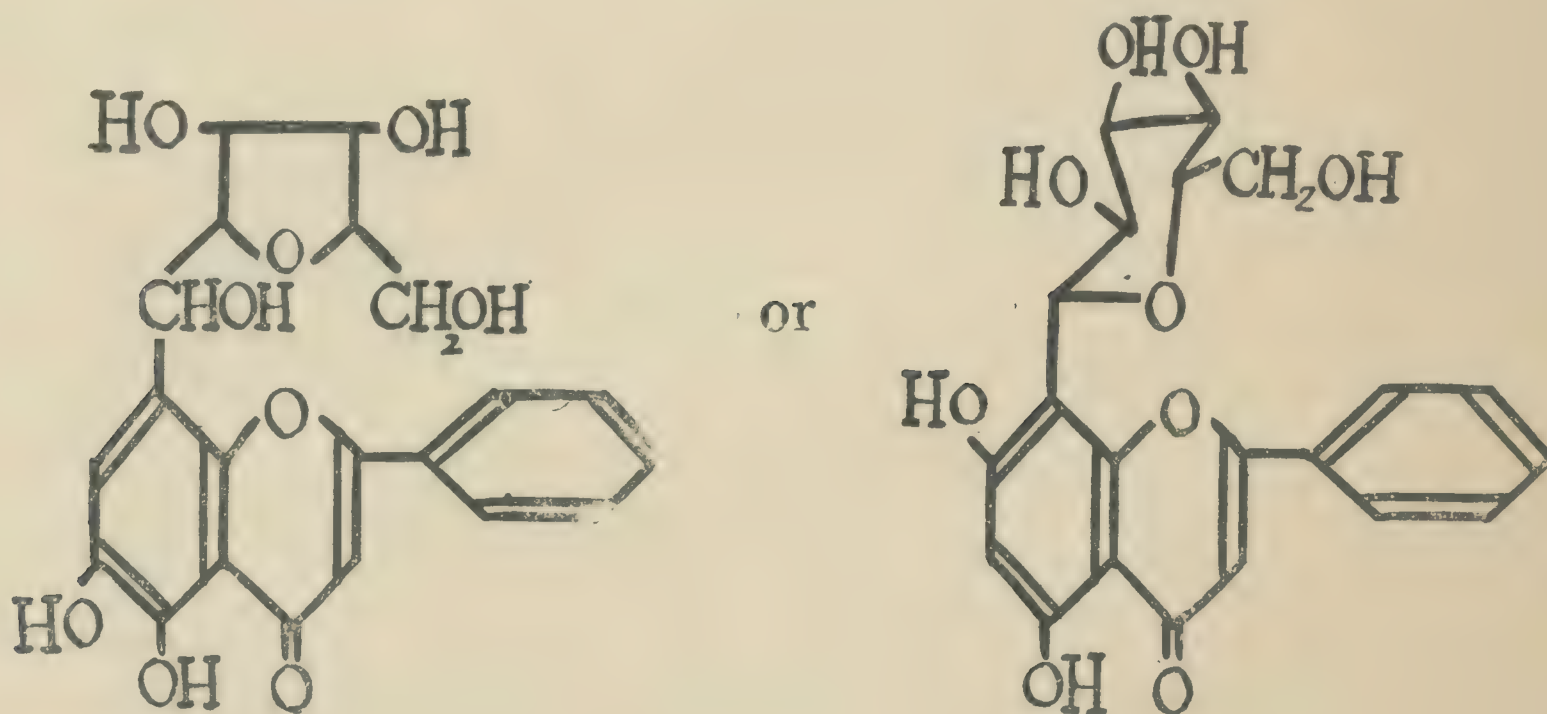
3. Genkwanin (5,4′-Dihydroxy-7-methoxy-flavone):

$C_{16}H_{12}O_5$; mp. 288°C ; 存在於芫花 (*Daphne genkwa*)中。[2]



4. Vitexin:

$C_{21}H_{20}O_{10}$; mp. 265°C ; $[\alpha]^{20}$ −14.50° (pyridine) ; 存在於 *Vitex littoralis* (*Verbenaceae*)。[3]

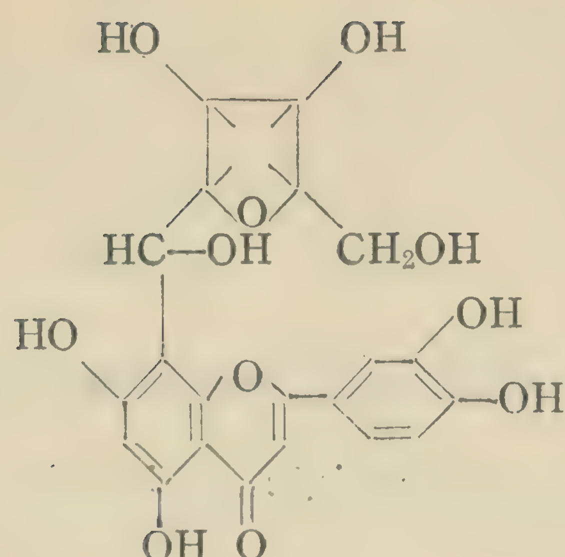


5. Orientin:

存在於 *Polygonum orientale*。[4]

---

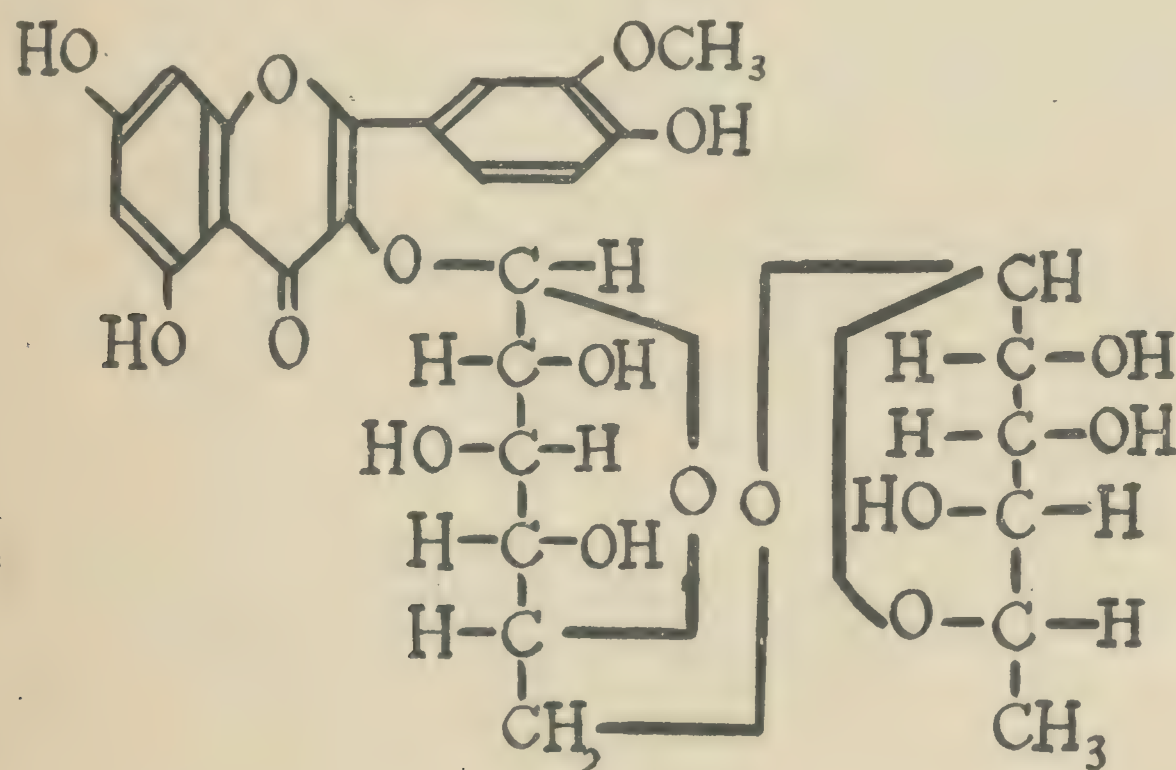
1) 〔P. Junman, O. Isaac: Arch. Pharm. **290**, 37 (1957)〕。
2) 〔中尾、曾：藥誌，**52**, 83, 148 (1932); **55**, 132 (1935)〕。
3) 〔W. H. Evans, A. McGookin, L. Jurd, A. Robertson, W. RN. Williamson: JCS. **1957**, 3510, 5018〕。
4) 〔Hörhammer, Wagner, Nieschlag, Wildi: Arch. Pharm. 292/64, 380 (1959)〕。



※ **Flavone glycosides:**

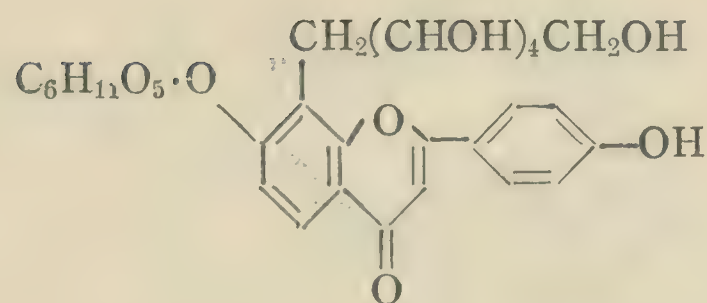
6. Narcissin:

$C_{28}H_{32}O_{16}\cdot 2H_2O$；mp. 182°C；存在於水仙 (*Narcissus tazetta* var. *chinensis*)[1]，山百合 (*Lilium curatum*)。[2]



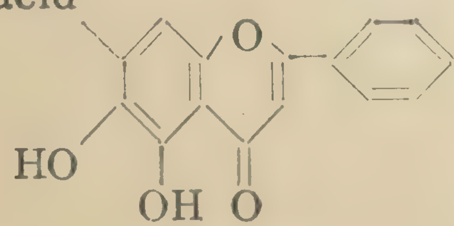
7. Saponarin:

存在於木槿 (*Hibiscus syriacus*)。



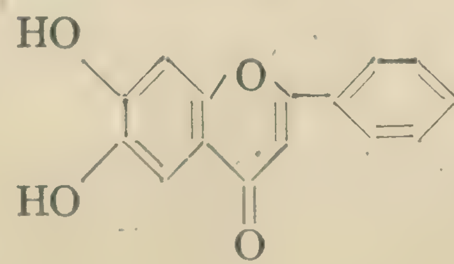
8. Baicalin:

$C_{21}H_{18}O_{11}$；mp. 223°C；存在於黃芩 (*Scutellaria baicalensis*)。[3]



Baicalin

Baicalinase →

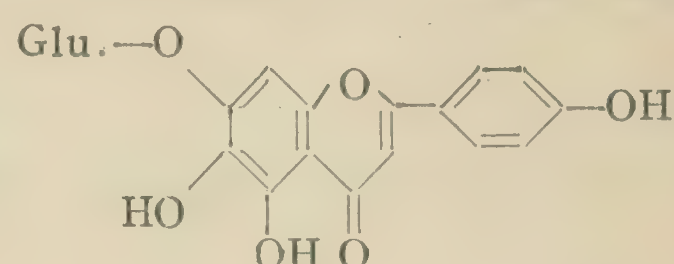


+Glucuronic acid.

1) 〔Kubota, Hase: Kashi 77, 1059 (1956)〕。
2) 〔Kotake, Arakawa: Bull. Chem. Japan. **30**, 862 (1957)〕。
3) 〔柴田、服部：A. Phyt. **5**, 117, 219 (1923)；服部：化誌，**51**, 472 (1930)〕。

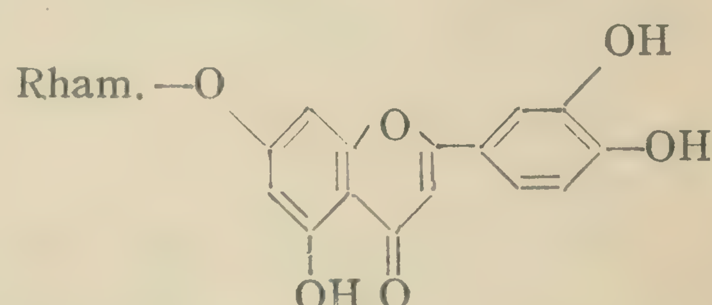
9. **Plantaginin** (Scutellarein-7-glucoside):

$C_{21}H_{20}O_{11} \cdot 5H_2O$; mp. 214° (decomp.) ; 存在於車前子 (*Plantago asiatica*)。[1]



10. **Lonicerin** (Loteolin-7-rhamnoside):

存在於忍冬 (*Lonicera japonica*) 之葉。[2]

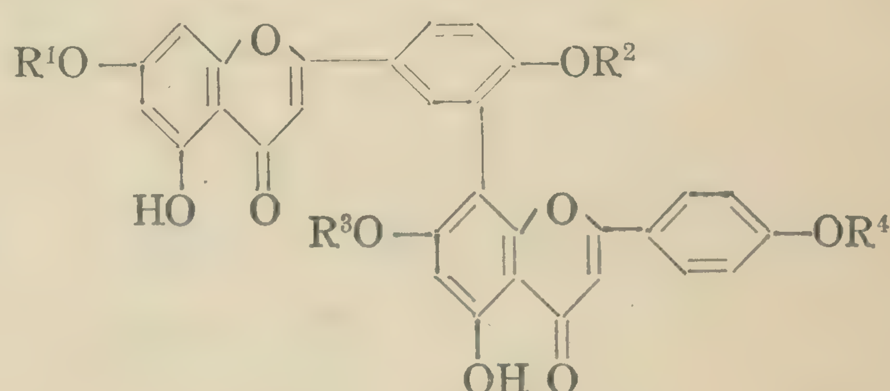


※ 〔**Bisflavones**〕[3]

11. **Sciadopitysin:**

$C_{33}H_{24}O_{10}$; mp. 286°C ; 存在於 *Sciadopitys verticillata*[4] ; 臺灣紅豆杉 (*Taxus speciosa*) ; 臺灣三尖杉 (*Cephalotrus wilsoniana*) 中。

Sciadopitysin 是一種二重分子 Flavone。[5]



	R^1	R^2	R^3	R^4
Sciadopitysin	$-CH_3$	$-CH_3$	$-H$	$-CH_3$
Kayaflavone	$-H$	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$
Ginkgetin	$-CH_3$	$-CH_3$	$-H$	$-H$
Sotetsuflavone	$-H$	$-H$	$-CH_3$	$-H$
Amentoflavone	$-H$	$-H$	$-H$	$-H$

12. **Sotetsuflavone:**

$C_{29}H_{20}O_{10}$; mp. 264°C ; 存在於臺灣蘇鐵 (*Cycas taiwaniana*)，蘇鐵 (*Cycas revoluta*)[6] ;

---

1) 〔中沖、森田、淺木：藥誌，**81**, 1697 (1961)〕。
2) 〔中沖、森田、伊勢谷：藥誌，**81**, 558 (1961)〕。
3) 〔刈米：生藥，**16**, 1 (1962) ; 許鴻源：臺藥誌，**17**, 79 (1965)〕。
4) 〔刈米、河野、前山：藥誌，**79**, 382 (1959); **79**, 821, 1182 (1959); Kawano: Chem. and Ind. **1959**, 368,852; Chem. Pharm. Bull. **7**, 698, 821 (1959)〕
5) 〔刈米：生藥，**16**, 1 (1962) ; 許鴻源：臺藥誌，**17**, 70 (1965)〕。
6) 〔N. Kawano, M. Yamada: JACS **82**, 1505 (1960) ; 藥誌，**80**, 1576 (1960) ; 刈米、澤田：藥誌，**78**, 1013 (1958)〕

卷柏 (*Selaginella tamariscina*)。

13. Kayaflavone:

$C_{30}H_{24}O_{10}$；mp. 315°C；存在於 KAYA (*Torreya nuifera*)[1]；埔里羅漢松 (*Podocarpus Nakaii*)；恒春竹柏 (*Podocarpus formosensis*)；南港竹柏 (*Podocarpus rakoensis*)。

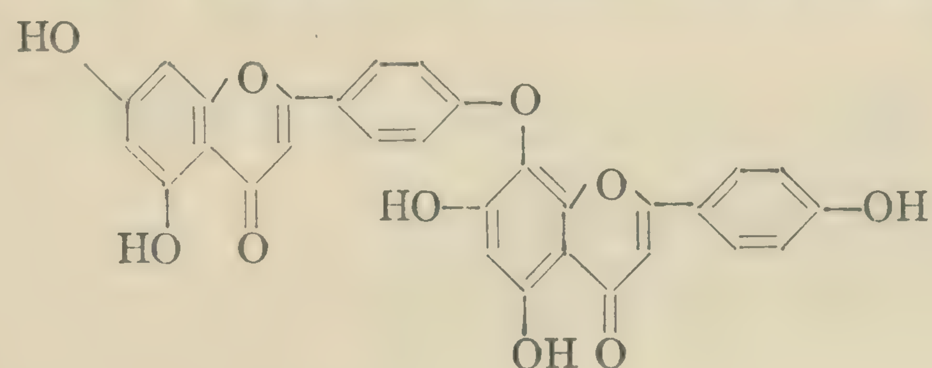
14. Amentoflavone:

$C_{30}H_{18}O_{10}$；mp.>360°C；存在於臺灣穗花杉 (*Amentotaxus formosana*)。[2]

刺柏 (*Sabina formosana*)；高山柏 (*Sabina squamata* var. *morrisonicola*)。

15. Hinokiflavone:

$C_{30}H_{18}O_{10}$；mp. 355°C；存在於杉 (*Cryptomeria japonica*) 之葉[3]；HINOKI (*Chamaecyparis obtusa*)[4]；臺灣杉 (*Taiwania cryptomerioides*)，臺灣肖楠 (*Libocedrus formosana*)，紅檜(*Chamaecyparis formosensis*)，臺灣扁柏 (*Chamaecyparis obtusa* var. *formosana*)。

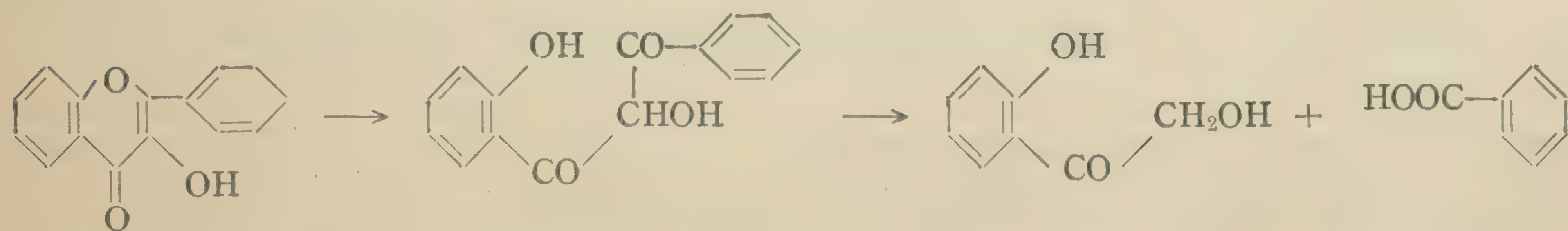


2. 黃 鹼 醇
Flavonols

Flavonol 是 3-Hydroxy-flavone，是 Flavone 的氧化產品，其性質極爲酷似；Flavanol 與 Anthocyanine 有密切的關係，Flavonol 與鋅及鹽酸或者 Natrium amalgam 還原，則生成Anthocyanidin。

大部份植物所含的 Flavonols 以配醣體存在。一般有心臟機能的增强及緩下利尿作用；生食蔬菜可防便秘並有利尿的效果。

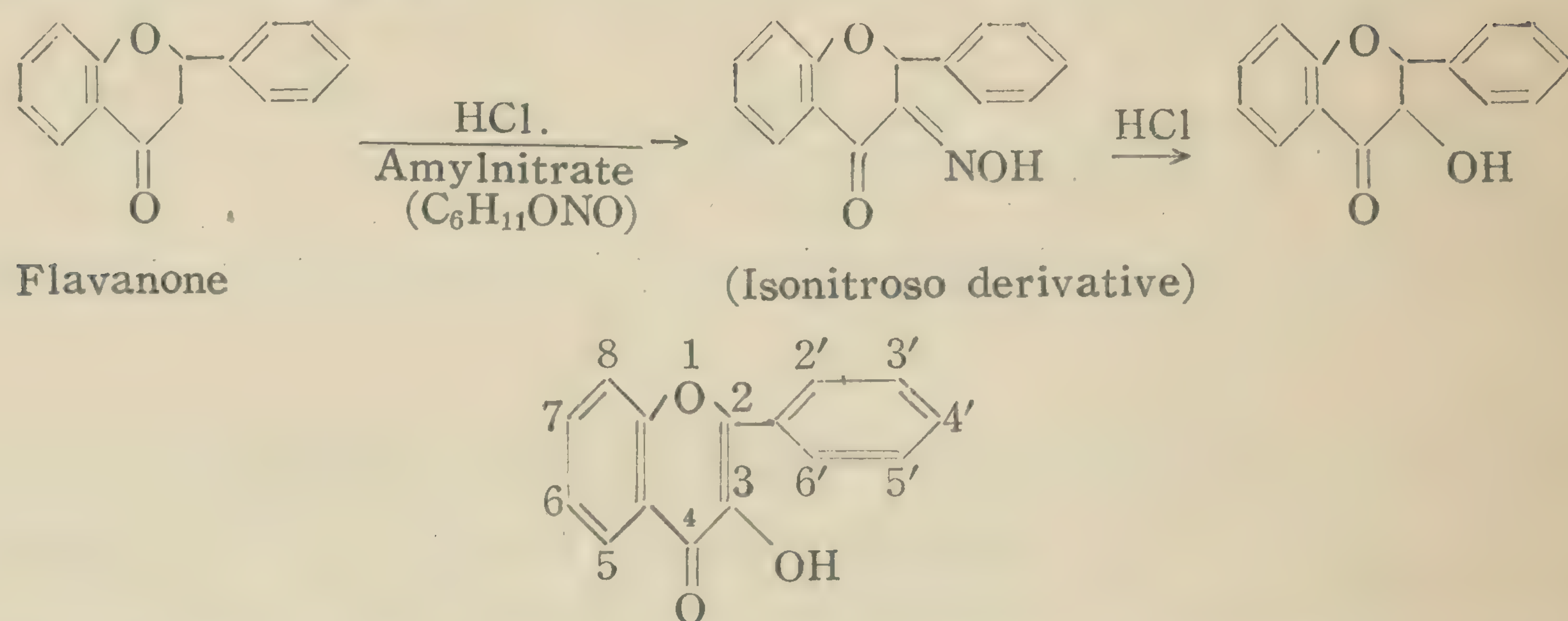
Flavonol 經 alkaline 分解產生各種產物：



1) 〔刈米、澤田：藥誌，78, 1010 (1958)〕
2) 〔刈米、許、澤田：藥誌〕。
3) 〔刈米、福井：藥誌，80, 746 (1960); Miura, Kawano: Chem. Pharm. Bull. 14, 1404 (1966)〕
4) 〔刈米、澤田：藥誌，78, 1020 (1958)〕



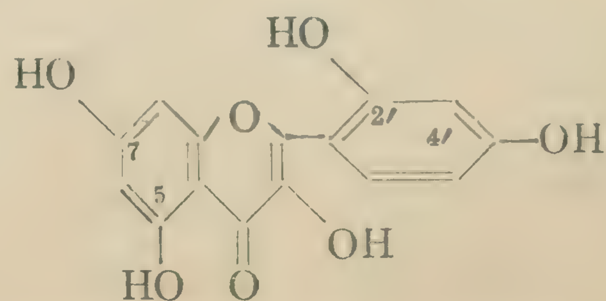
Flavonol 亦可合成，步驟如下：



成分	—OH之位置	mp.	所在
Galangin	5,7	215	*Alpinia galanga* 之根莖（良薑）
Izalpinin	5,(7)	195	*Alpinia japonica* 種子（伊豆縮砂）
Kaempferol	5,7,4′	277	*Kaempferia galanga* 根莖，各種植物
Kaempferid	5,7,(4′)	229	〃
Datiscetin	5,7,2′	276	*Datisca cannabina* 之全草
Fisetin	7,3′,4′	360	西印度產 *Rhus cotinus* 材
Robinetin	7,3′,4′,5′	334	槐花，*Robinia pseudo-acacia* 之花
Morin	5,7,2′,4′	270	中美產 *Chlorophora tinctoria* 材
Quercetin	5,7,	317	3-Rhamnoside (Quercitrin): *Quercus* 樹皮（槲皮）
	3′,4′		3-Rhamns-glucoside (Rutin): *Ruta graveolens* 14%
Rhamnetin	5,3′,4′,(7)	296	3-Rhamnoside (Xanthorhamnin): *Rhamunus* 果實、樹皮
Iso-rhamnetin	5,7,4′,(3′)	307	*Dicentra pusilla*（駒草），*Typha latifolia* 蒲黃之花粉
Myricetin	5,7,3′,4′,5′	357	3-Rhamnoside (Myricitin):（山桃）*Myrica rubra* 樹皮
Gossypetin	5,7,8,3′,4′	314	*Gossyp* 屬花瓣 *Gossypium nanking*
Karanjin		159	*Pongamia glabra* (*Leguminosae*) 種子油
Icaritin		239	Rhamno-glucoside (Icariin): *Epimedium*（淫羊霍）
Amuresin		205	*Phellodendron amurense* 葉 1%

(1) **Morin** (5,7,2′,4′-Tetrahydroxyflavonol):

$C_{15}H_{10}O_7$; mp. 286°C ；存在於 *Morus tinctoria*；山桑 (*Morus bomycis*)[1]；蕉金桂 (*Vanieria cochinchinensis*) 中。[2]



1) 〔近藤：農藝誌，**32**, 1 (1958)〕
2) 〔佐々木、姜、幅口、山田、中西、松枝、許、吳：藥誌，86, 869 (1966)〕。

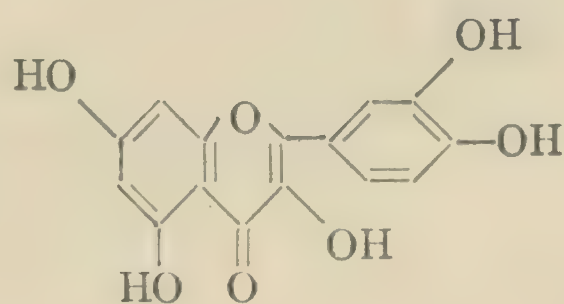
(2) Kaempferol (5,7,4′-Trihydroxyflavonol):

$C_{15}H_{10}O_6$; mp. 277°C；存在於 *Rhamnus japonica* 之果實[1]，*Geranium nepalense*[2]，臺灣桫欏(*Cyathea Taiwaniana*)[3]，方苞木麻黃 (*Casuarina quadrivalvus*) 及 *Casuarina* 屬植物。[4]

(3) Quercetin (5,7,3′,4′-Tetrahydroxyflavonol):

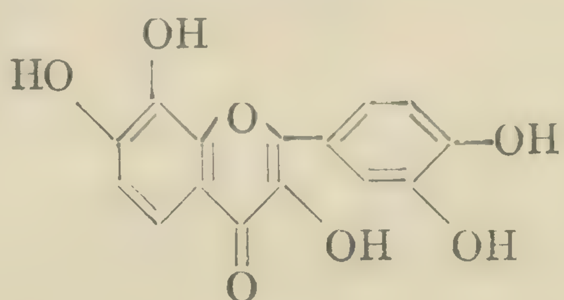
$C_{15}H_{10}O_7$；存在於*Quercus* 屬之配醣體 Quercitrin (3-Rhamnoside)，洋葱(*Allium cepa*)之鱗葉。

又其配醣體 Rutin (3-Rhamno-glucoside) 存在於 *Ruta graveolens* 佔 4 %，於槐花(*Sophora japonica*)之蕾中約含14%，臺灣草藤(*Tephrosia obovata*)之根[5]，八角蓮(*Podophyllum pleianchum*)。[6]



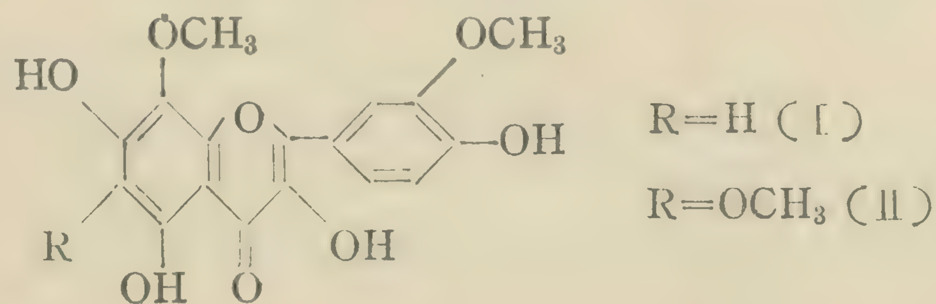
(4) Isomelacacidin (7,8,3′,4′-Tetrahydroxyflavonol):

存在於 *Acacia melanoxylon* 之心材，*Acacia harpophylla* 之心材中。[7]



(5) Limocitrin (I), Limocitrol (II):

mp. 271°～275°C (I)；mp. 221°～222°C (II)；存在於 *Citrus limon* 之 Peel。[8]



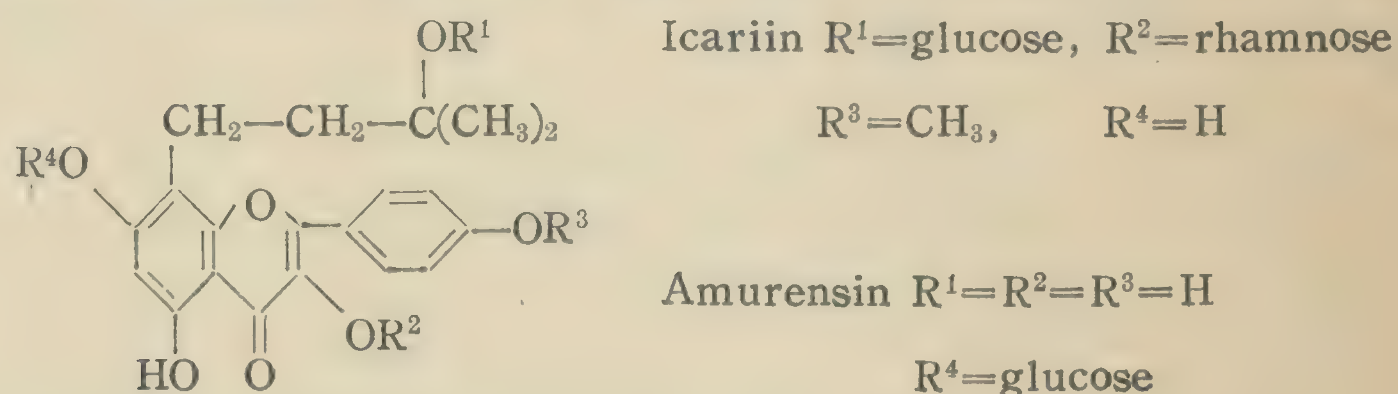
(6) Icariin (Icaritin-rhamnosido-glucoside):

1) 〔椎名：千葉醫，2, 68 (1924); 3, 133 (1925); 5, 48, 72 (1927)〕
2) 〔富永：藥誌，62, 189 (1942)〕
3) 〔石：臺藥誌，17, 21 (1965)〕
4) 〔澤田、許、徐：臺藥誌，15, 66 (1963)〕。
5) 〔陳、楊：臺藥誌，15, 62 (1963)〕
6) 〔柴田、村田、藤田：藥誌，82,777 (1962)〕。
7) 〔J. W. Clark, Lewis, P. I. Mortimer: JCS 1960, 4106〕。
8) 〔R. M. Horowitz, B. Gentili: J. Org. Chem. 25. 2183 (1960)〕。

淫羊霍 (*Epimedium macranthum*) 中。[1]

(7) Amurensin:

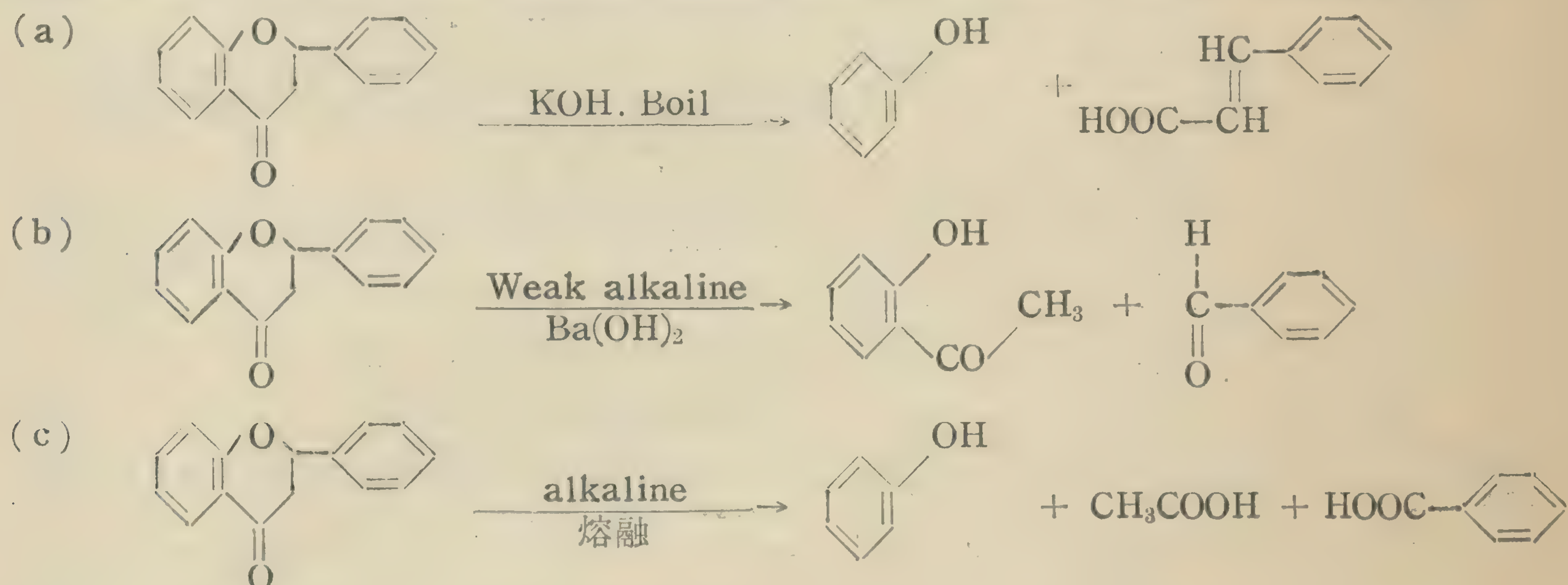
黃柏 (*Phellodendron amurense*) 之葉中含1%,與Dihydro化合物之Phellamurin 共存。[2]



3. 黃 鹼 酮
Flavanones

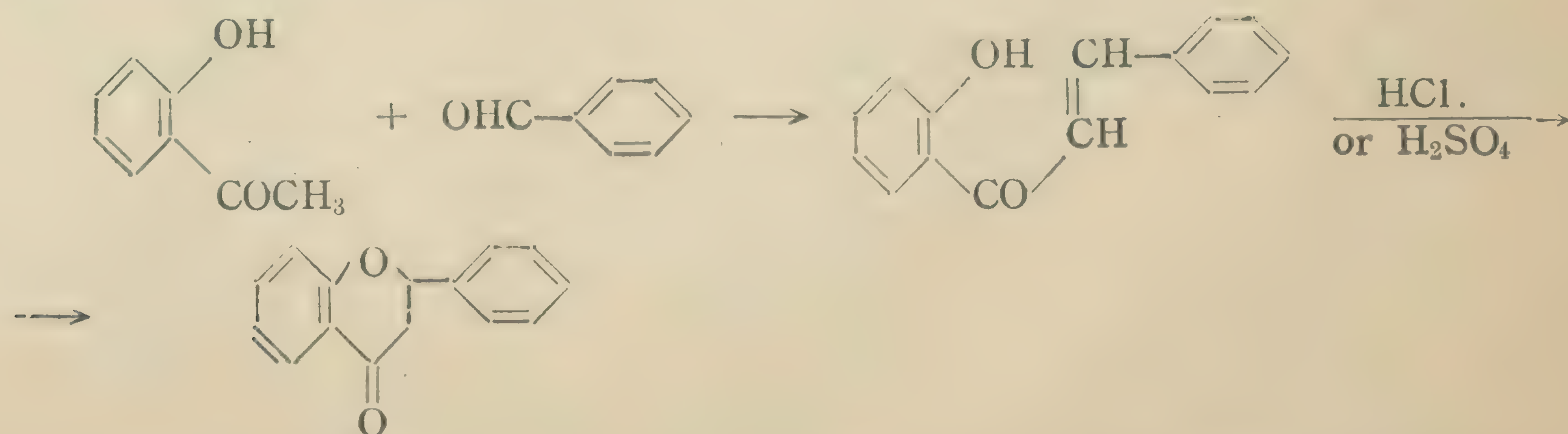
是 Flavone 上第二到第三位碳上的二重結合被氫所飽和成的無色結晶，融點對應上比較 Flavone 爲低，游離或成配醣體存在於樹皮、花冠、果皮等，其水液或酒精溶液於鎂帶反應中呈紅色。

Flavanone 能被 Alkaline 所分解，其不同程度的 alkaline fusion 及其產物如下：



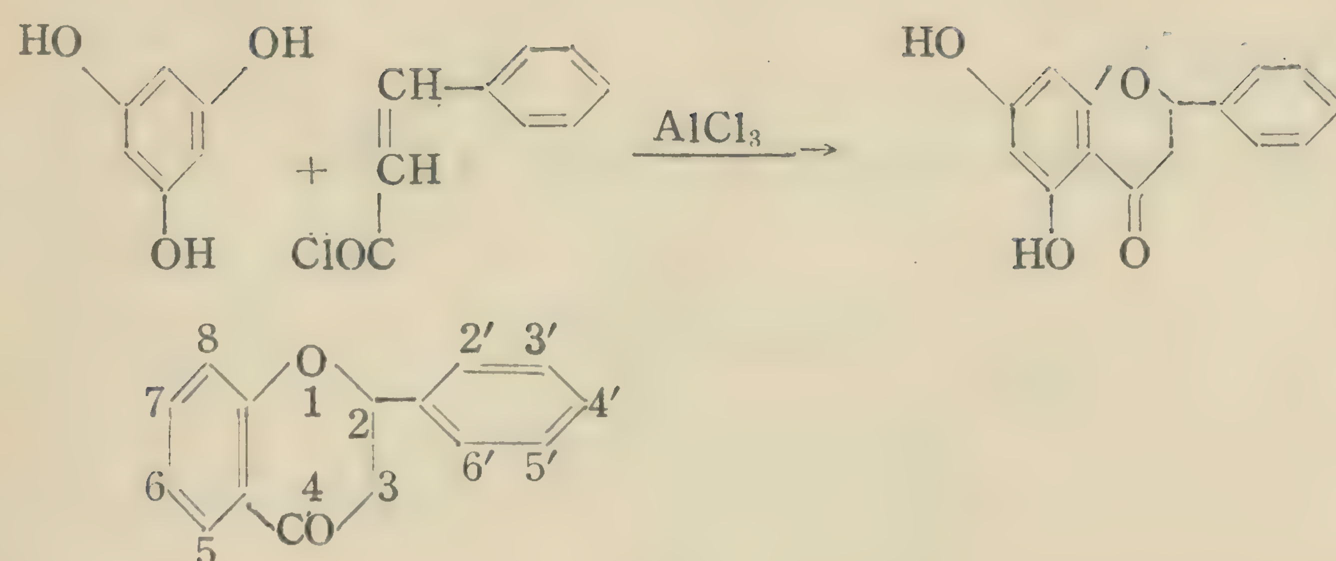
Flavanone 可以合成，如下兩方法所示：

(a). Kostanecki method: [3]



1) 〔赤井、中澤：藥誌，**55**, 719, 788 (1955)〕。
2) 〔赤井、今井田、松川：藥誌，**55**, 1130 (1955)〕。
3) 〔Kostanehi : Ber. **38**, 2178 (1905)〕

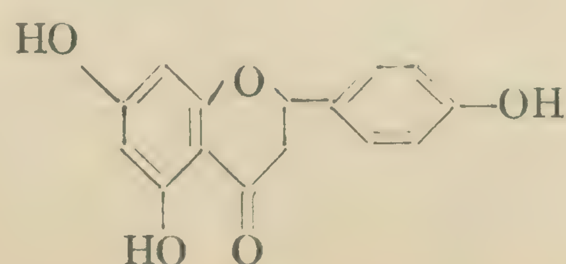
(b). 篠田、佐藤法：



成　　分	OH 之 位 置	mp	所　　　　在
Pinocembrin	5,7	194	*Pinus cembra*
Pinostrobin	5,(7)	112	*Pinus strobus*
Pinobanksin	3,5,7	173	*Pinus banksiana*
Liquiriigenin	7,4′	207	4-Glucoside (Liquiritin): 甘草 (Glycyrrhiza 各種)
Butin	7‘3′,4′	226	Glucoside (Butrin): *Butea frondosa* 花
Sakuranetin	5‘4′,(7)	150	5-Glucoside (Sakuranin): 吉野櫻樹皮
Iso-sakuranetin	5,7,(4′)	195	*Poncirus trifoliata*
Citronetin	5,7,(2′)	204	5-Rhamno-glucoside (Citronin):Lemon之一品種果皮 *Citrus limonum* f. *ponderosa*
Naringenin	5,7,4′	248	桃之果皮，7-Rhamno-glucoside (Naringin): *Citrus grandis*, *Citrus aurantium* subsp. *natsudaidai* 之果皮
Hesperetin	5,7,3′,(4′)	228	7-Rhamno-glucoside (Hesperidin): 未熟之蜜柑皮 *Citrus aurantium* var. *amara*
Eriodictyol	5,7,3′,4′	267	*Eriodictyon californicum* 之樹皮， *Prunus* 之材
Matteucinol	5,7,(4′); 6,8;—CH_3	176	*Matteuccia orientalis* 之葉
Farrerol	5,7,4′; 6,8;—CH_3	212	*Rhododendron ferreae*
Cyrtominetin	5,7,3′,4′, 6,8;—CH_3	110	Monoglucoside (Cyrtomin): *Cyrtomium* 屬, *Cyrtomium falcatum*

1. **Naringenin** (5,7,4′–Trihydroxyflavanone):

$C_{15}H_{12}O_5$；mp. 248°C；是 7-Rhamno-glucoside ；存在於柚仔 (*Citrus decumana*) 之果皮；文旦柚 (*Citrus maximus* forma *Butan*)。[1)]

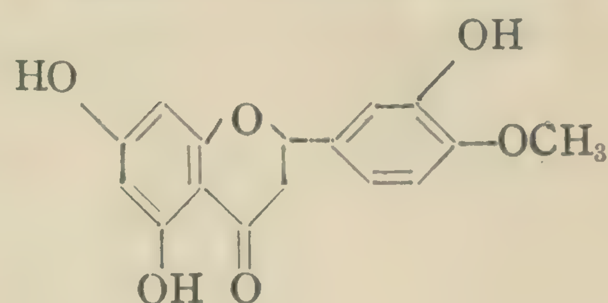


2. **Hesperetin** (5,7,3′–Trihydroxy–4′–methoxy–flavanone):

$C_{16}H_{14}O_6$；mp. 228°C ；是 7-Rhamno-glucoside ；存在於雪柑 (*Citrus sinensis*

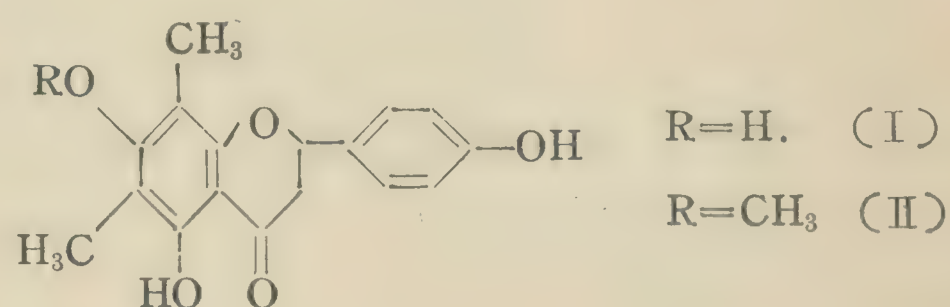
1) 〔楊、黃：臺藥誌，16, 11 (1964)〕。

forma *sekkan*)，酸桔 (*Citrus sunki*) ，海梨柑 (*Citrus tankan* forma *Haili*) 中。[1]



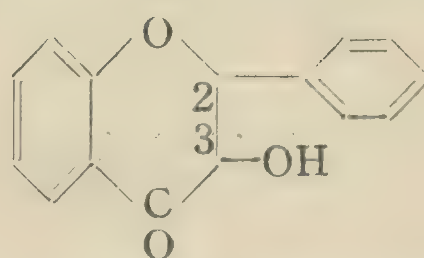
3. **Farreol** (I) and **Angophorol** (Ⅱ):

mp. 212°C (Ⅰ)；mp. 150°C (Ⅱ)； $[\alpha]_D -20°$ (EtOH) (Ⅰ) ，存在於 Sydney red gum (*Angophora lanceolata*) 中。[2]



4. 羥 黃 鹼 酮

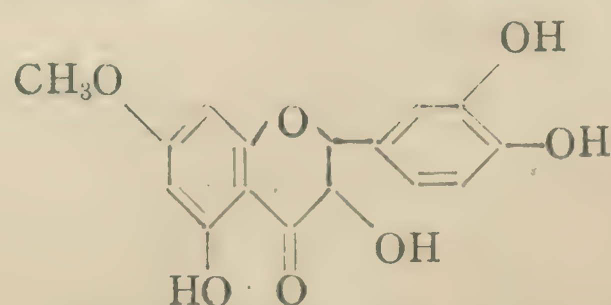
Flavanonols, 3-Hydroxyflavanones



成　　分	—OH	mp	所　　在
Fustin	7,3′,4′	216～218	*Rhus cotinus*. *Rhus succedanea* 材
Alpinone	3,5,(7)	186	*Alpinia japonica* 種子 (伊豆縮砂)
Aromadendrin	5,7,4′	237～241	*Eucalyptus* 屬諸種，*Prunus* 屬諸種
Taxifolin	5,7,3′,4′	239	*Pseudotsuga taxifolia* 材， *Prunus* 材
Distylin		230	側柏 (*Thuja orientalis*)
Ampelopsin	5,7,3′,4′,5′	264	(白茶) *Ampelopsis quinquefolia* 葉

1. **Padmatin** (5,3′,4′-Trihydroxy-7-methoxy-flavanonol):

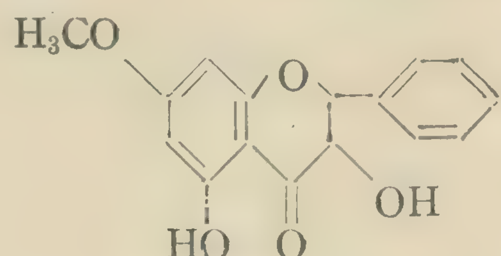
$C_{16}H_{14}O_7$；mp. 171°C；存在於 *Prunus puddum* 之心材中。[3]



1) 〔許、張、劉：臺藥誌，**16**, 6 (1964)〕。
2) 〔Birch, Pettit, Ryan, Speake: JCS, **1960**, 2063〕。
3) 〔Goel, Sesnadri: Tetrahedron **5**, 91 (1959)〕。

2. Alpinone:

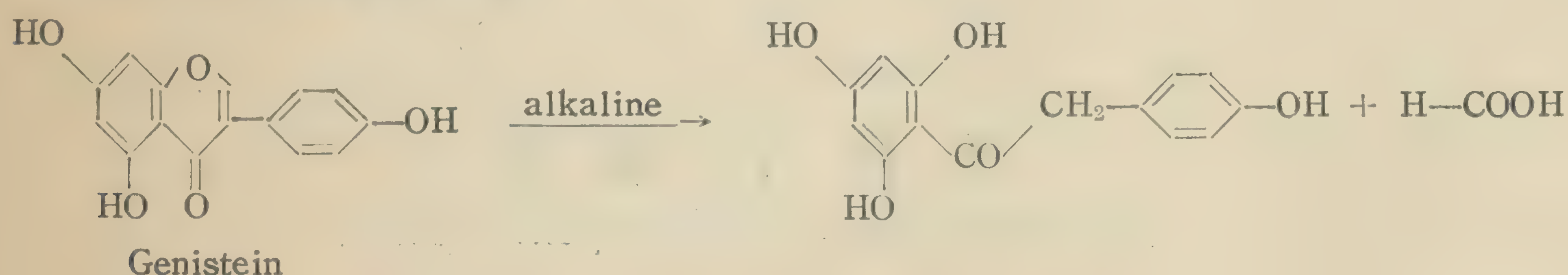
$C_{16}H_{14}O_6$; mp. 187°C ; 〔α〕$^{20}_{D}$ +84.3°C ; 存在於伊豆縮砂(*Alpinia japonica*)之種子中。[1]



5. 異 黃 鹼 素
Isoflavones

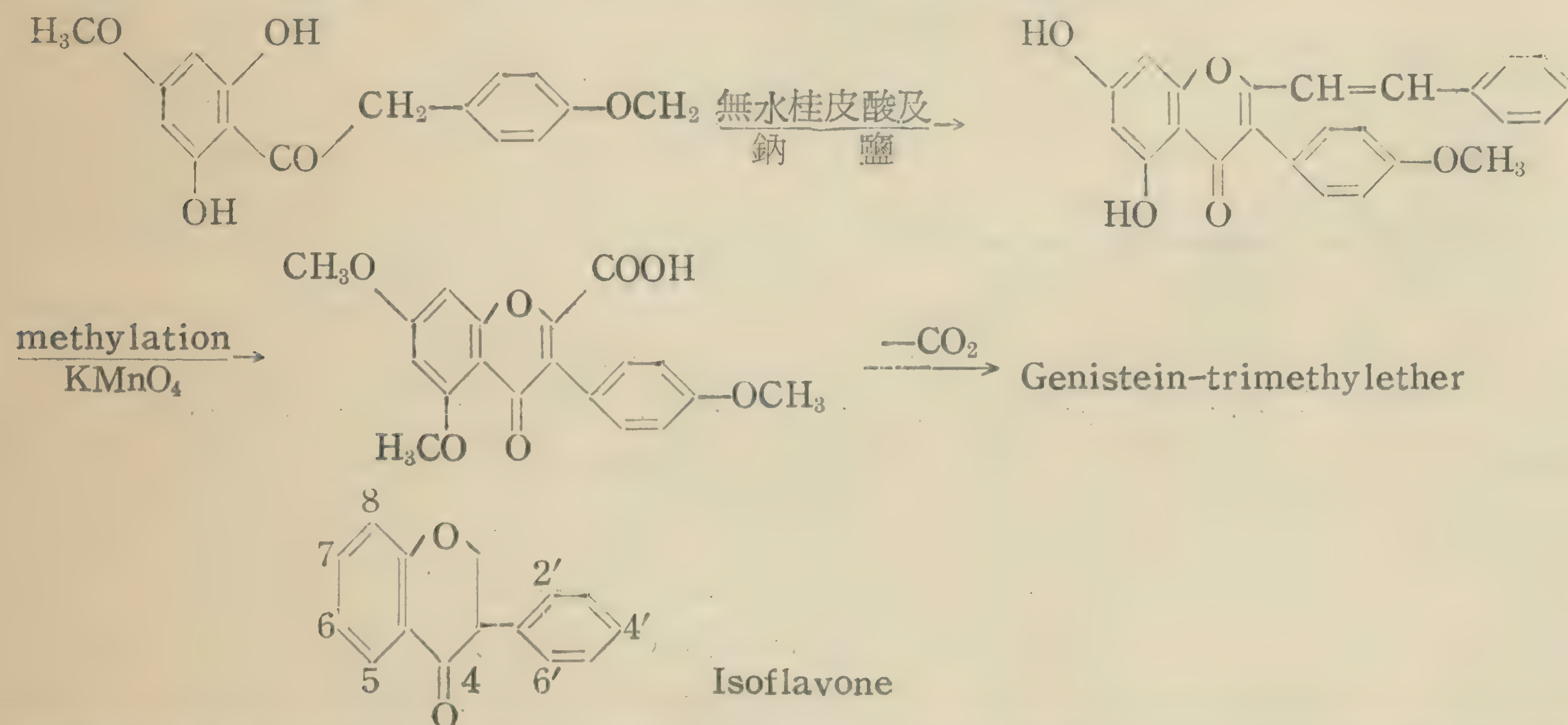
是 Flavone 上側鏈的 Phenyl 基異位到第三碳位上，廣佈於 *Leguminosae, Iridaceae* 中，爲無色或微黃色的結晶，大都成配醣體存在。

與 Alkaline 仍然被斷裂或分解：



Genistein

又 Isoflavone 可以利用 Baker and Robinson method 合成。[2]



成　　分	—OH	mp	所　　在
Genistein	5,7,4′	298	*Genista tinctoria* (*Leguminosae*)
Daidzein	7,4′	320	葛根*Pueraria thunbergiana*, 7-Glucoside(Daidzin),大豆
Tatoin	5,4′,8:—CH_3	318	大豆
Irigenin	5,7,3′,(6,4′,5′)	185	7-Glucoside (Iridin), Iris root *Iris florentina, I. pallida, I. germanica*
Tectorigenin	5,7,4′,(6)	227	*Iris tectorum* 之根莖中 (射干)
φ-Baptigenin	5,3′,4′: CH_2O_2	298	北美產豆科 *Baptisia tinctoria* 之根
Formononetin	7,(4′)	265	*Ononis spinosa*

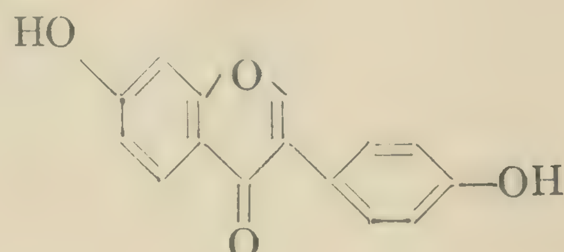
1) 〔木村、星：藥誌，**57**, 147 (1937); Kotake, Kubota: Chem. and. Ind. **1954**, 1562〕。
2) 〔Baker, Robinson: JCS. **1926**, 2713〕:

※ **葛根之成分**[1]〔1—3〕

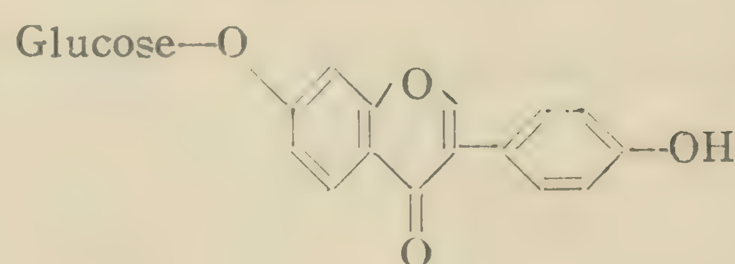
Pueraria hirsuta (*Leguminosae*) 之根。

有 Daizein, Daizin 及 Puerarin 三種：

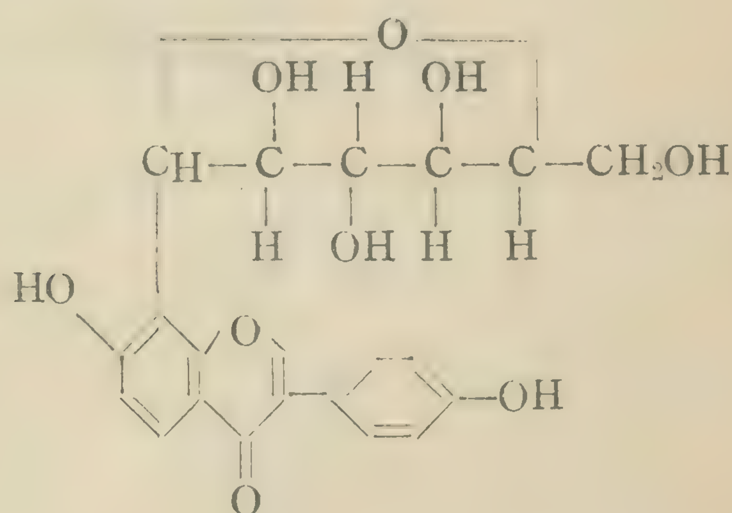
1. **Daizein** (4′,7-Dihydroxy-isoflavone):



2. **Daizin** (Daizein-7-glucoside):

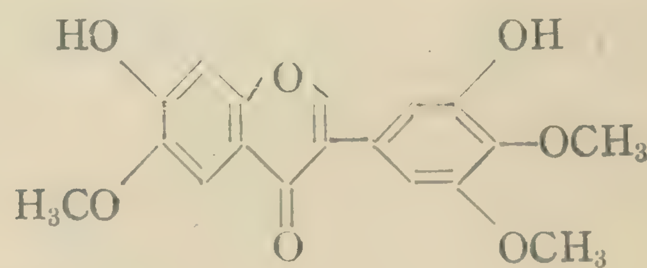


3. **Puerarin** (8-D-Glucopyranosyldaizein):



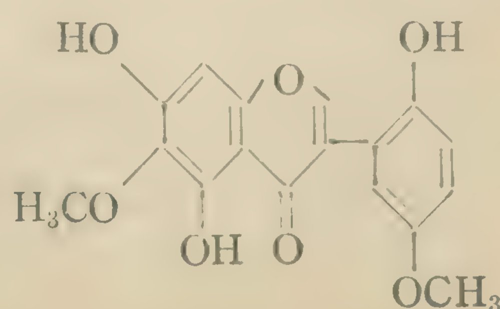
4. **Irigenin** (5,7,3′-Trihydroxy-6-4′-5′-trimethoxyisoflavone):

$C_{18}H_{16}O_{8}$, mp. 185°C；存在於 *Iris florentina* 之根莖的配醣體Iridin (7-glucoside)中。[2]



5. **Podospecatin:**

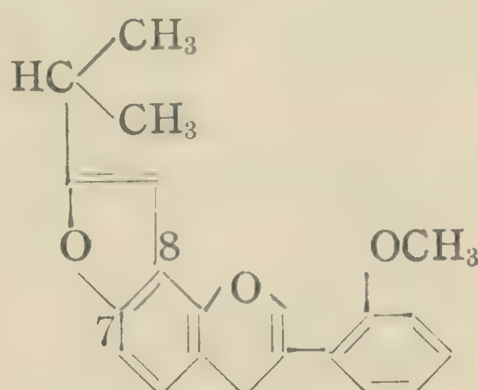
$C_{17}H_{14}O_{7}$；mp. 214°～216°C；存在於 *Podocarpus spicata* 之心材中。[3]



1) 〔柴田、村上、西川、原田：Chem. Pharm. Bull. 7, 134 (1959)〕
2) 〔W. Baker, R. Robinson: JCS 1928, 1022; Farkas, Varady: Ber. 93, 2685 (1960)〕。
3) 〔L. H. Briggs, T. P. Cebalo: Tetrahedron 6, 145 (1959)〕。

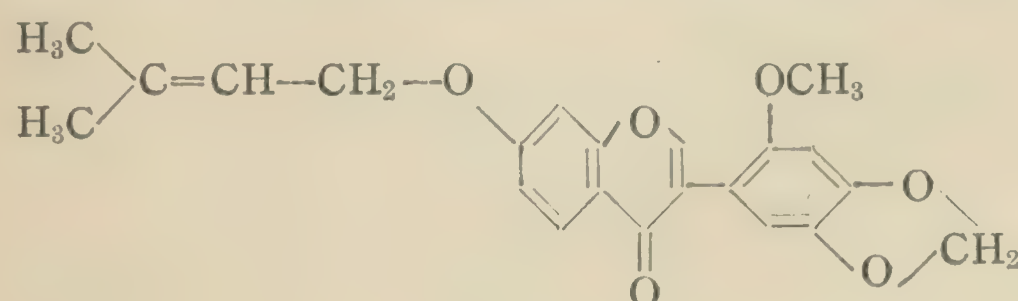
6. Munetone [2′-Methoxy-7,8(2-isopropyl-4,5-furano)-isoflavone]:

$C_{21}H_{18}O_4$；mp. 193°C；存在於 *Mundulea suberosa* 之根皮中。[1]



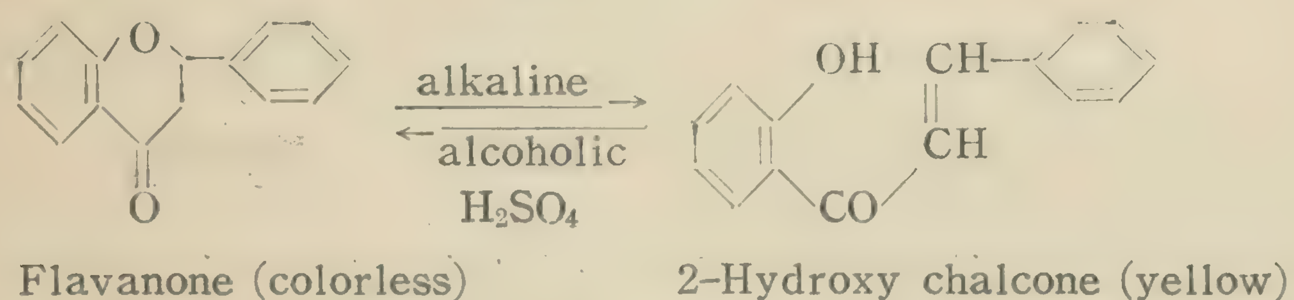
7. Maxima substance C:

$C_{22}H_{20}O_6$；mp. 142°～144°C；存在於 *Tephrosia maxima* 中。[2]



6. Chalcones

Chalcone 類是 Benzalacetophenone, $C_6H_5CH=CHCOC_6H_5$ ，之衍化物，爲黃色結晶，其 *o*-Hydroxy 體與 Flavanone 類有密切關係：

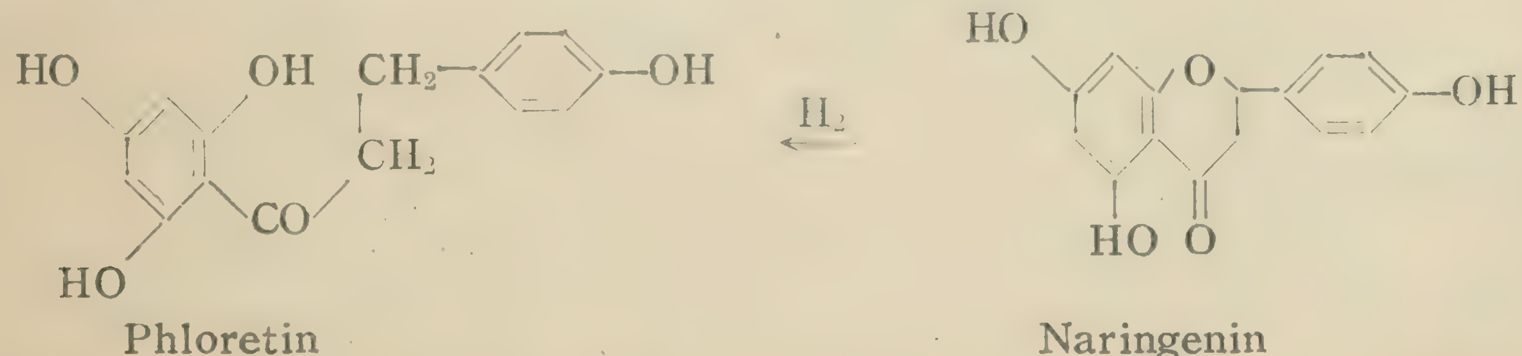


Flavanone (colorless)　　　2-Hydroxy chalcone (yellow)

Chalcone 與鎂帶反應呈陰性反應，但溶於 alkaline 冷液中，則有紅色到紫色的呈色反應。

(1) **Phoretin** (2,4,6,4′-Tetrahydroxy-dihydro-chalcone):

$C_{15}H_{14}O_5$；無色針晶； mp. 257°C (decomp.)。

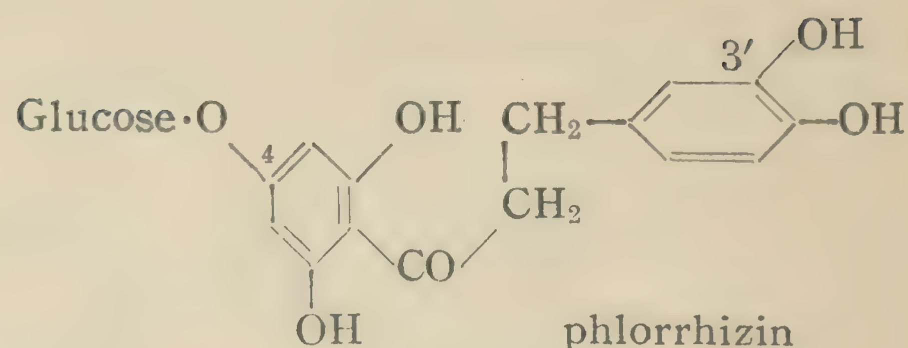


Phloretin　　　　Naringenin

存在於 *Rosaceae* 植物的根皮內配醣體 Phlorrhizin 中。 Naringenin 的接觸還原可生成 Phloretin，而 Phlorrhizin 則存在於 Apple (*Malus pumila*) 的葉中。[3]

Phlorrhizin 卽 4-glucoside of 3′-Hydroxyphloretin。

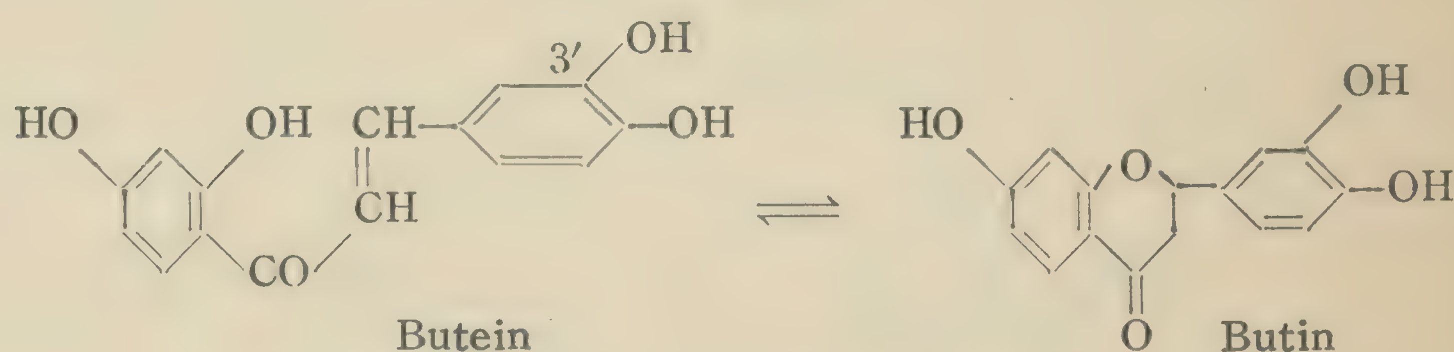
1) [N. L. Dutta: J. Ind. Chem. Soc. **33**, 716 (1956); **36**, 165 (1959)]。
2) [S. Rangaswami, Sastry: Arch. Pharm. 292/64, Bd. 170 (1959)]。
3) [A. H. Williams: Chem. & Ind. **1960**, 934]。



phlorrhizin

(2) **Butein** (2,6,3′,4′-Tetrahydroxy-chalcone):

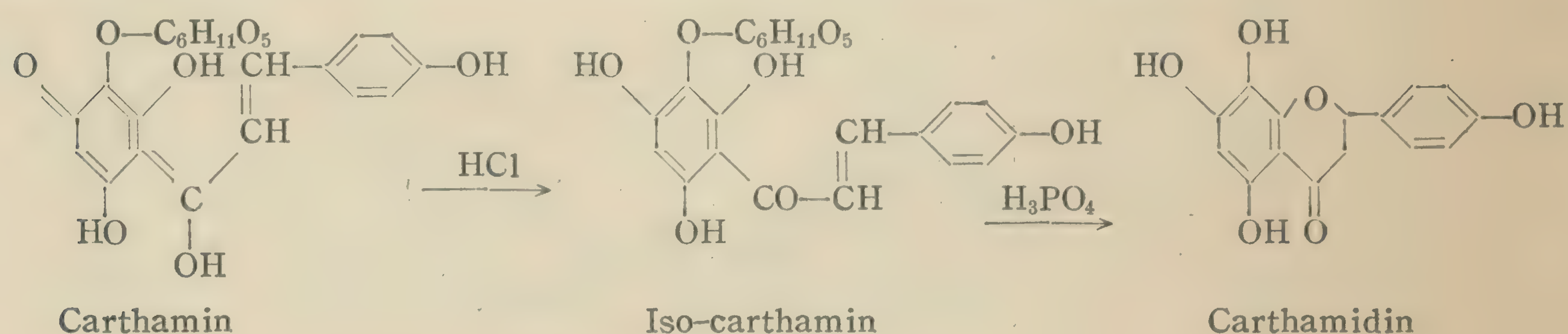
$C_{15}H_{12}O$；mp. 214°C；存在於印度產豆科之 *Butea frondosa* 花中，與 Butin 共存，供染料用。



Butein　　Butin

(3) **Carthamin:**

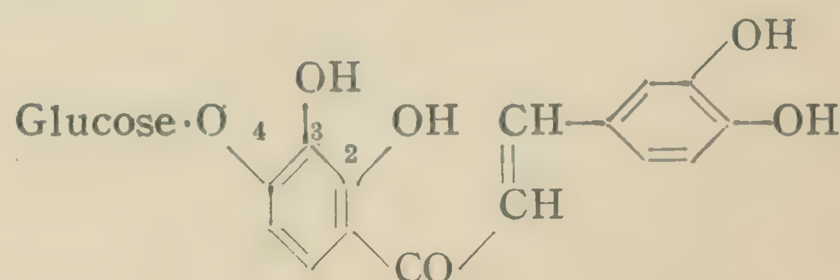
$C_{21}H_{22}O_{11}$；mp. 230°C；存在於紅花 (*Carthamus tinctorius*) 的花冠中之色素[1] 冷時與鹽酸產生異化變成 Iso-carthamin (2,3,4.6,4′-Pentahydroxy-chalcone-glucoside)，與 8 %的燐酸加水分解則生成 Glucose 及 Carthamidin (8-Hydroxynaringenin):



Carthamin　　Iso-carthamin　　Carthamidin

(4) **Marein** (4-Glucosidoxy-2,3,3′,4′-tetrahydroxy chalcone):

存在於 *Coreopsis tinctoria* 之花冠中。[2]

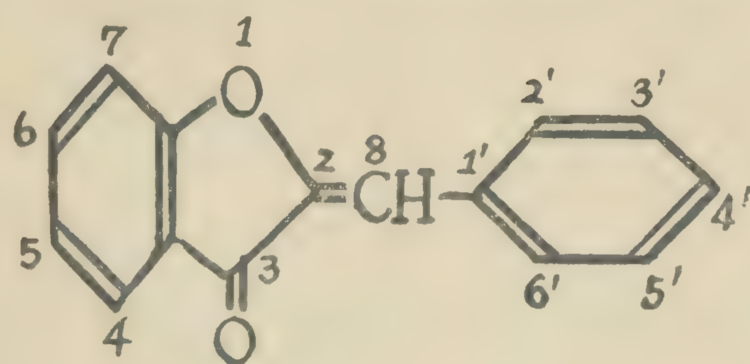


7. Aurones

是 Geissman, Seikel 等氏於菊科植物的花冠上所發現的特殊之 Flavonoid。呈橙黃色到橙

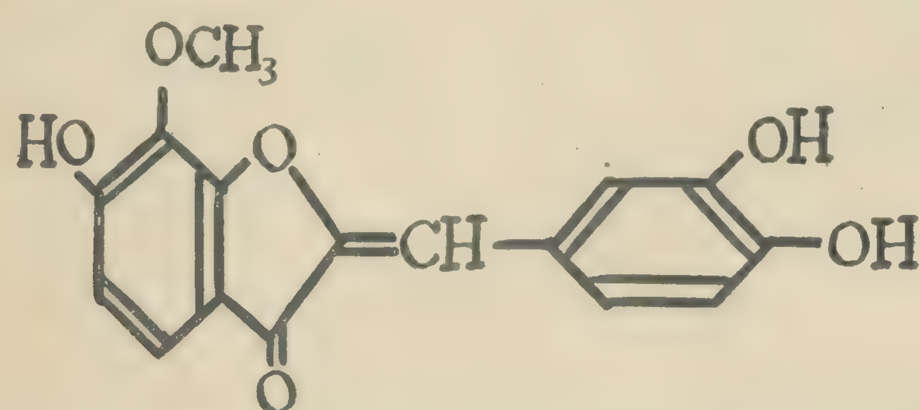
1) 〔黑田：化誌，**51**, 237, 256 (1909)〕。
2) 〔M. Shimokoriyama: JACS **79**, 214 (1957)〕。

紅色，溶於苛性 alkaline solution 成深紅色之 aglycone，配醣體則呈深紅紫色。[1]



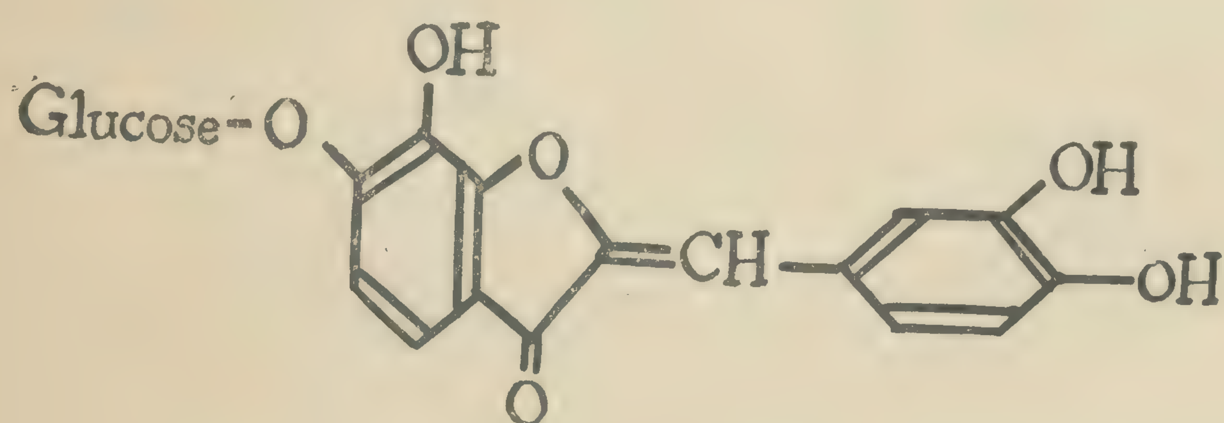
(1) **Leptosidin:**

$C_{16}H_{12}O_6$；mp. 254°C (decomp.)；橙黃針晶；存在於 *Coreopsis grandiflora* 之花冠中之 6-glucoside ，卽 Leptosin (mp. 231. $C_{22}H_{22}O_{11}$) 中。



(2) **Maritimein** (6-Glucosidoxy-7,3′,4′-trihydroxyaurone):

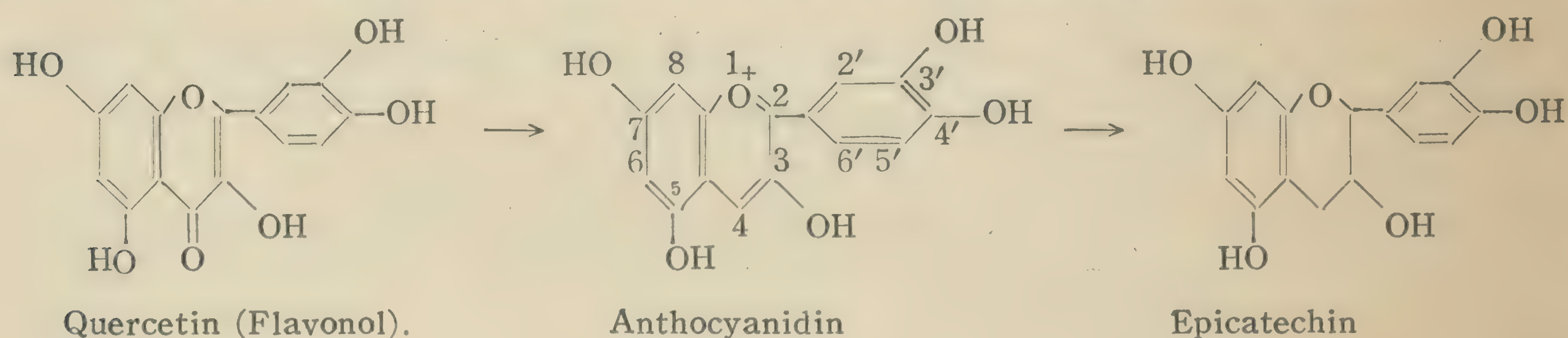
存在於 *Coreopsis tinctoria* 之花冠中。[2]



1) 〔Seikel: JACS **72**, 5725 (1950); Geissman et al: JACS **65** 677 (1943)：Arch. Bior. Biophys. **49**, 368 (1954)〕。
2) 〔M.Shimokoriyama: JACS **79**, 214 (1957)〕。

第四十四章 花 青 素
Anthocyans

Anthocyan 是高等植物之花、果實、葉、莖、根等部份的紅、紫，青等色素的代表，易溶於 Alcohol 及 Water，不溶於 Ether，加水分解的產物是 Anthocyanidin 及 Sugar. Anthocyanidin 是植物體中 Flavone 或 Flavonol 的還原體，再進一步還原則生成 Catechin。[1]



Quercetin (Flavonol).　　Anthocyanidin　　Epicatechin

〔抽出〕

Anthocyan 的抽取，可將原料以 2% HCl 酸化的 Methanol 冷浸，再加入一倍量的 Ether，則可能有粗晶 (Chloride) 沉澱，取得沉澱後，以酸性 Methanol 重溶解後，再以 Ether 再沉澱，然後以含有 HCl 的 Acetone 或稀鹽酸再結晶，抑或以 1% HCl 溶解粗晶 (Chloride) 後，加入 1.5% Picric acid solution 微溫之，則有 Picrate 結晶析出。

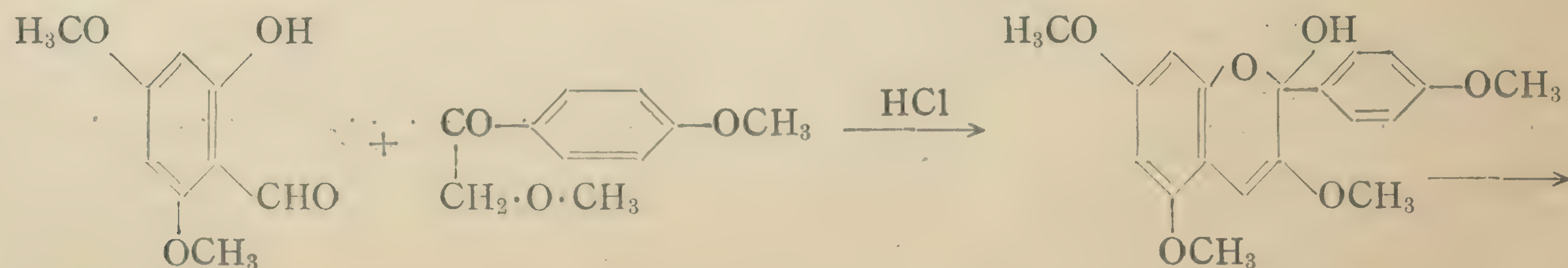
〔性狀〕

Anthocyan 及 Anthocyanidin 的氯化鹽是紫黑色光澤的結晶，易溶於水，其水溶液在酸性時呈紅色，在鹼性時呈汚青色；以 Amyl alcohol 來振盪其酸性水溶液，則 Anthocyanidin 移行出來。

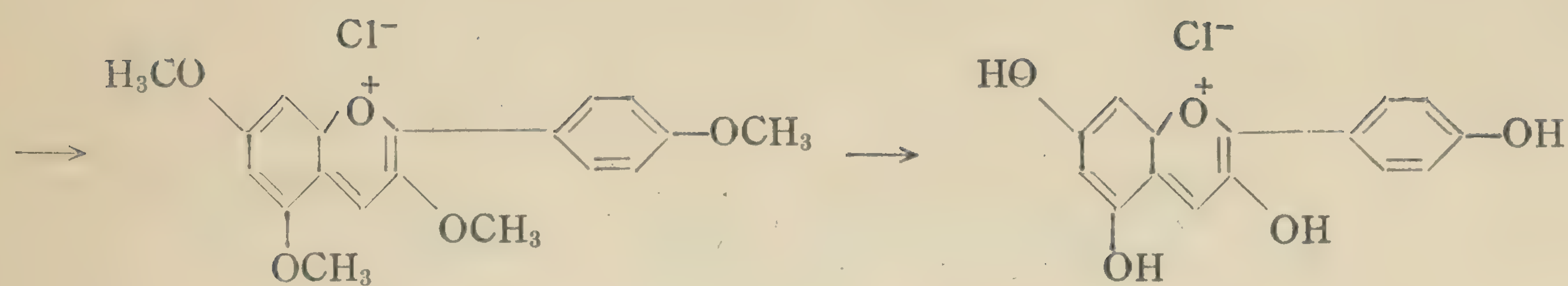
Anthocyan 中有與一分子糖結合的 Monoglucoside, 而 Diglucoside 是與一分子的 Sugar 及一分子的 Rhamnose 結合而成的。[2]

〔合成〕

Anthocyan 的合成，可利用 Robinson method。[3]

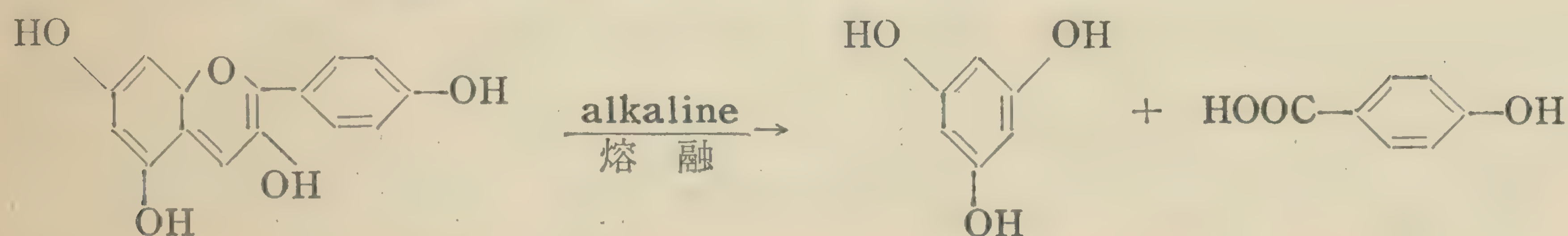


1) 〔Freudeuberg : Ann. **444**, 135 (1925) ; Karrer : Klein Ⅲ. 941 (1932) ; Geissman P.T. Ⅲ. 450 (1955)〕。
2) 〔Willstätter, Zollinger : Ann. **412**, 208 (1916)〕
3) 〔Robinson : Bio. J. **25**, 1687 (1931)〕。

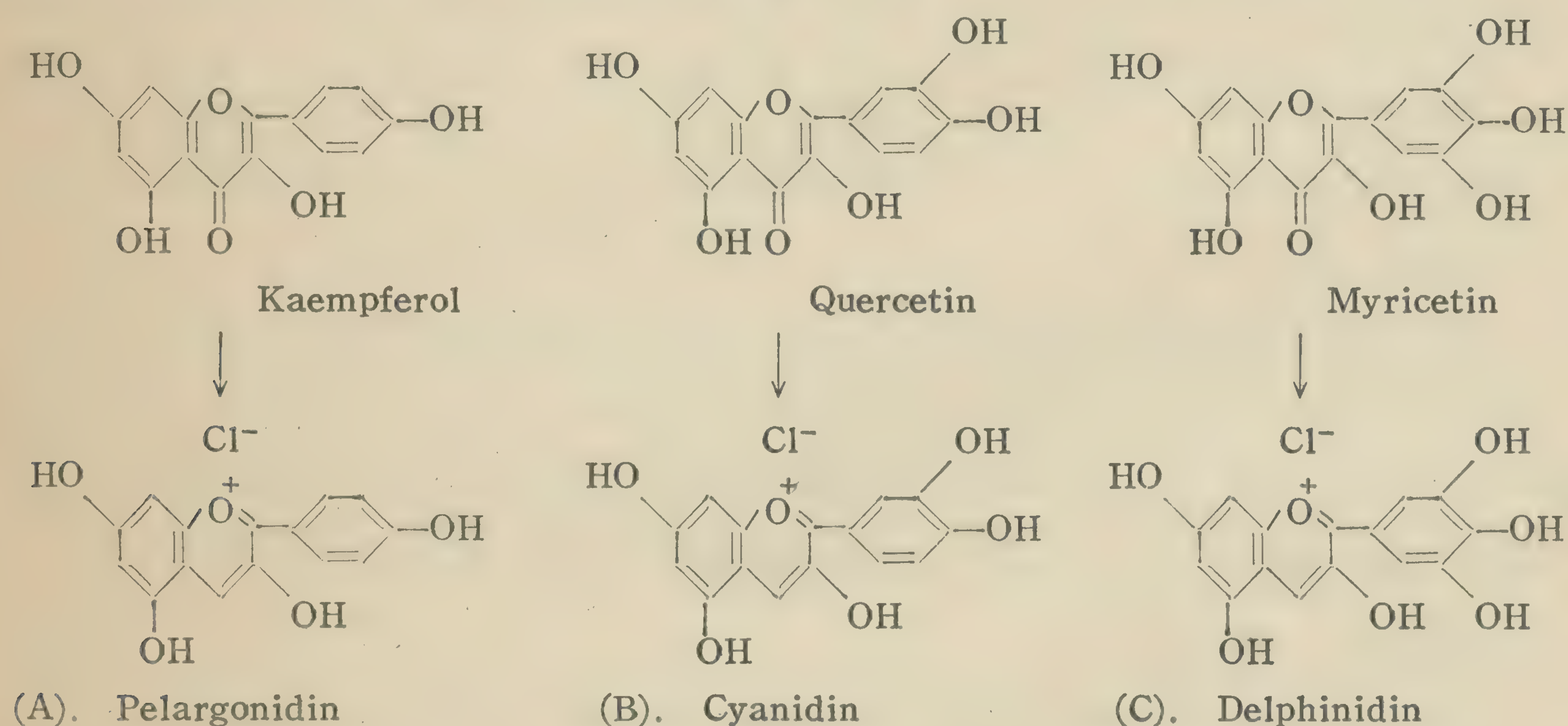


〔分解〕

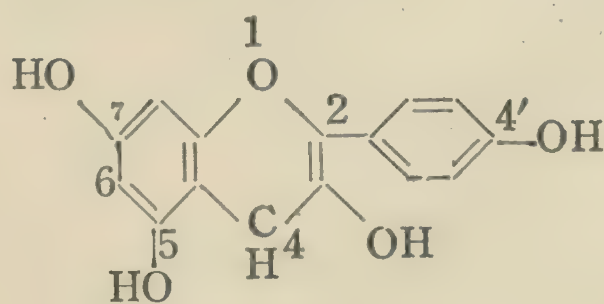
Anthocyan 與一般的黃鹼素類似，與 Alkaline 熔融產生分解作用：



又有關 Anthocyan 的分類上，恒因 Anthocyanidin 是 Flavonol 與 NaHg, ($LiAlH_4$) 等的還原產物，而有以下 A.B.C 與 Flavonol 相對應的三型：



1. Pelargonidin derivatives[1]



(1) Callistephin:

$C_{21}H_{21}O_{10}Cl$；橙紅色結晶；以 3-Glucoside 存在於 *Callistephus chinensis* 之紅紫色花中。

(2) Fragarin:

$C_{21}H_{21}O_{10}Cl$；暗紅色粉末；以 3-Galactoside 存在於 *Fragaria vesca* 之果實中。

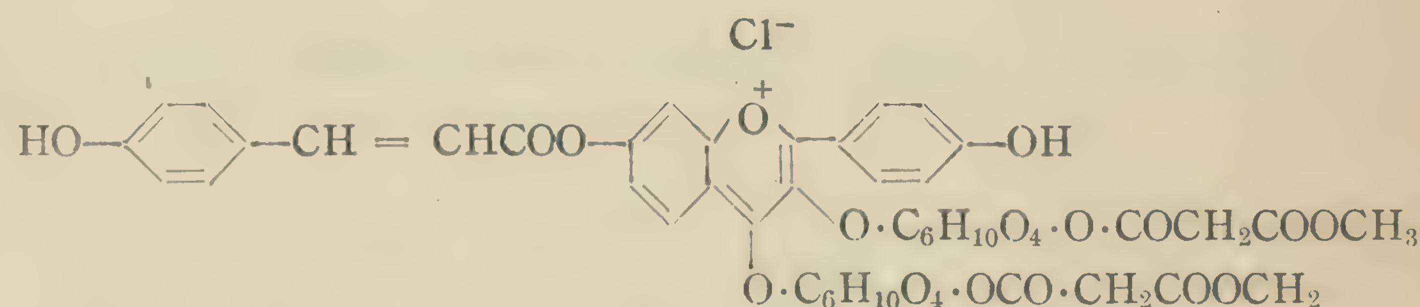
1) 〔Willstätter et al: Ann. **408**, 44 (1915)〕。

(3) **Pelargonin:**

$C_{27}H_{31}O_{15}Cl$；是紋天竺葵 ***Pelargonium zonale*** 中的 3,5-Diglucoside。

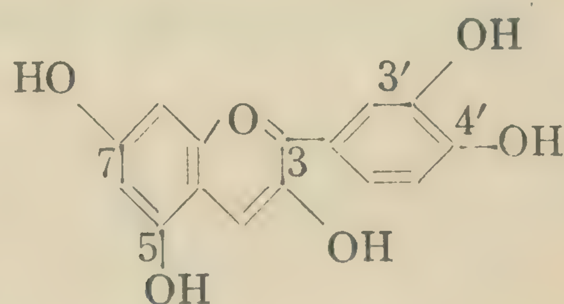
(4) **Salvianin:**

$C_{44}H_{45}O_{23}Cl$；存在於緋衣草 (***Salvia splendens***) 之花弁中。



Salvianin (7-*p*-Coumaroyl-3.5-dimethyl-malonyl-glucoside)

2. Cyanidin derivatives [1]



(1) **Chrysanthemin** (=Asterin):

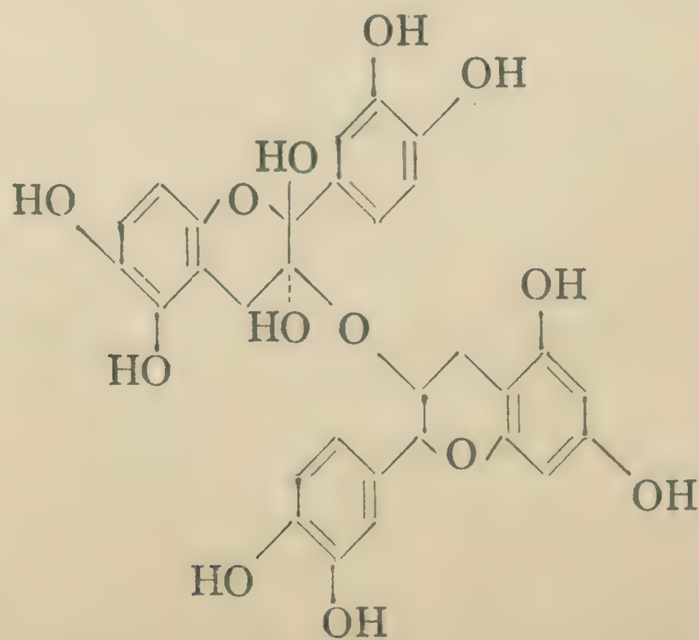
$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$；為 3-Glucoside；存在於 ***Chrysanthemum indicum***，彼岸花 (***Lycoris radiata***) 等之花中，桑 (***Morus bombycis***) 之果實中。

(2) **Idaein:**

$C_{21}H_{21}O_{11}Cl$；是 3-Galactoside；存在於越橘 Cow berry (***Vaccinium Vitis-Idaea***), ***Fatsia japonica*** 等之果實中。

(3) **Leucocyanidin:**

$C_{30}H_{26}O_{13}$；mp. 197°～203°C (decomp.) $[\alpha]_D^{25}$ 40° (Me_2CO)；存在於可可 (***Theobroma cacao***)之 bean 中。[2]



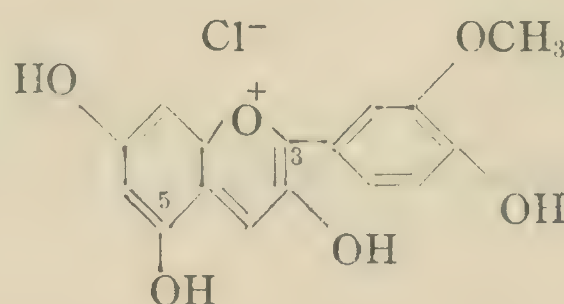
1) 〔Willstätter et al: Ann. **491**, 227 (1913)〕
2) 〔W.G.C. Forsyth, J.B.Roberts: Chem. and Ind. **1958**, 755〕

(4) Cyanin:

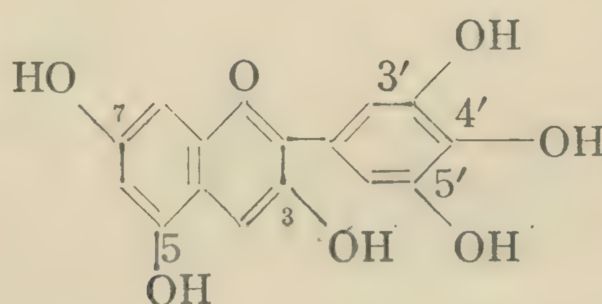
$C_{27}H_{31}O_{16}Cl$；爲 3,5-Diglucoside ；存在於矢車菊 (*Centaurea cyanus*) 之花； *Perilla ocimoides* var. *crispa* 之葉，香菫菜 (*Viola odorata*) 之中。

(5) Paeonidin:

$C_{28}H_{33}O_{16}Cl$；存在於芍藥 (*Paeonia albiflora*) 之花的配醣體 Paeonin (3,5-Diglucoside) 之中。[1]

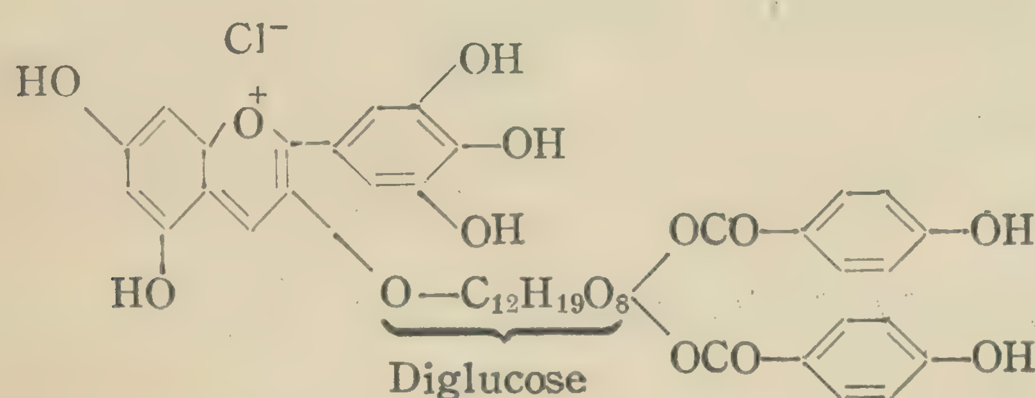


3. Delphinidin derivatives [2]



(1) Delphinin:

$C_{41}H_{39}O_{21}Cl$；存在於飛燕草(*Delphinium consolida*)之花弁，洛神葵(*Hibiscus sabdariffa*)中。



(2) Delphin:

$C_{27}H_{31}O_{17}Cl$；存在於露草 (*Commelina communis*) 之花中，爲 3,5-Diglucoside。

(3) Hyacin:

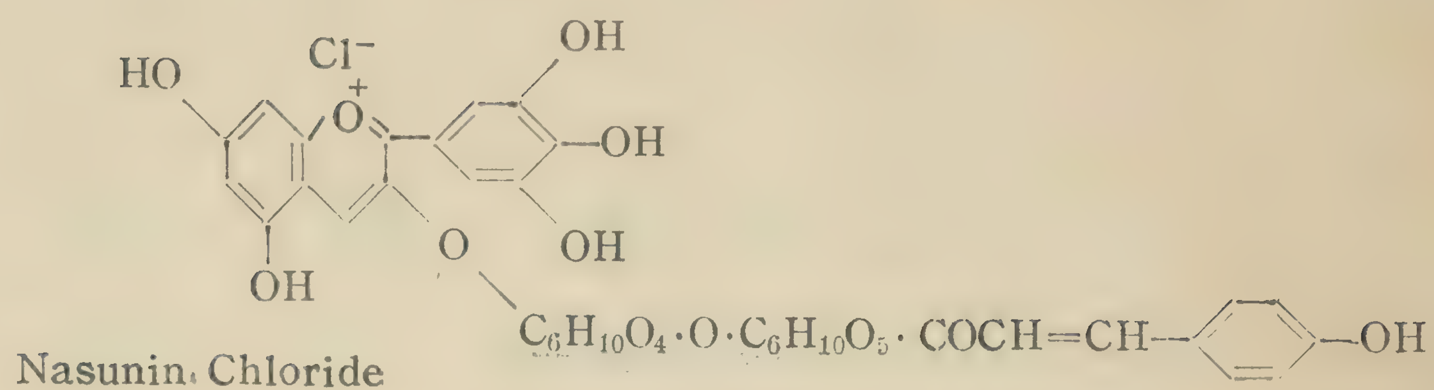
$C_{27}H_{31}O_{17}Cl$；爲 3-Diglucoside；存在於 *Hyacinthus orientalis* 之花中。[3]

(4) Nasunin (3-*p*-Coumaroxyl-gluco-glucoside):

$C_{36}H_{27}O_{19}Cl$；存在於茄子 (*Solanum melongena*) 之果皮中。

---

1) 〔Karrer: Helv. **10**, 8,748 (1927); Willstätter: Ann. **408**, 141 (1915)〕
2) 〔Willstätter: Ann. **408**, 77 (1915)〕
3) 〔林：日化 **56**, 1043 (1935)；化實 II, 43 (1941)〕。



Nasunin Chloride

(5) **Oenin** (3′,5′-Dimethylether-3-glucoside; Cyclamin):

$C_{23}H_{25}O_{12}Cl$；存在於葡萄（*Vitis vinifera*）之紫黑果皮中。[1]

(6) **Primulin** (3′,5′-Dimethylether-3-galactoside):

存在於 *Primula sinensis* 之花中。

(7) **Malvin** (3′,5′-Dimethylether-3,5-diglucoside):

存在於 *Malva sylvestris* 之花中。[2]

1) 〔Karrer et al: Helv. **10**, 20 (1927)〕

2) 〔Willstätter: Ann. **408**, 132 (1915)〕。

第四十五章 鞣 酸 類
Tannins

植物中有一種含於樹皮，心材、枝葉、果實等未熟果爲主，或蟲癭 (Gall) 中，對植物生理有氧化，防禦腐朽，損傷，蟲害等作用，可用以鞣皮的澀味物質，總稱爲 Tannin。

Tannin 有二型，其中一型 Catechol tannin 的重合傾向甚强，其高分子重合物爲不溶於水的安定褐色物，是樹皮顏色的因素。

Tannin 化學的構成爲 Polyhydroxyphenol 及其 Ester，有下列的性質：

a. 其水溶液有收歛味的無晶形物。

b. 水溶液加入難溶性的 Gelatin solution 則生混濁及沉澱。

c. 加入 Alkaloid 及鹽基性物質，則有沉澱產生。

d. 對 $FeCl_3$ solution 呈藍色到綠色沉澱，加重金屬鹽亦生沉澱。

1. 加水分解性 Tannin
(Pyrogallol type)

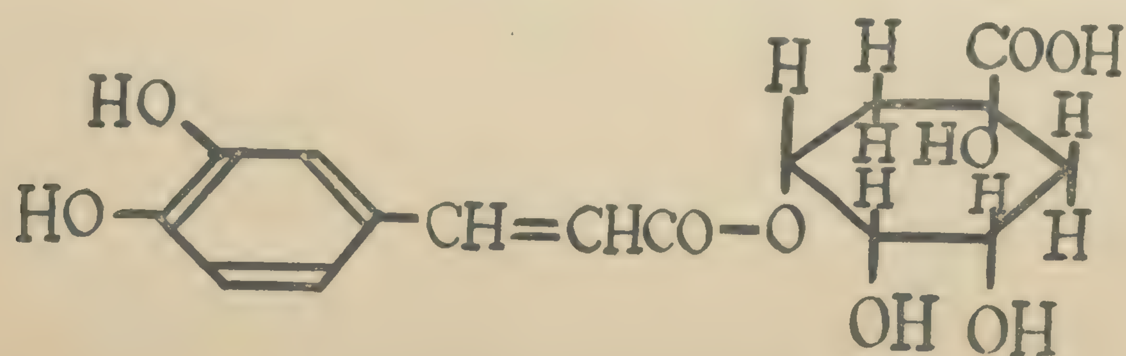
此型卽 Phenol-carboxylic acid 之 Ester type。

(1) Depside tannin:

a. Chlorogenic acid:

$C_{16}H_{18}O_9$; mp. 207°C ; 是 Caffeic acid (3,4-Dihydroxy cinnamic acid) 和 Quinic acid 之 Depside。

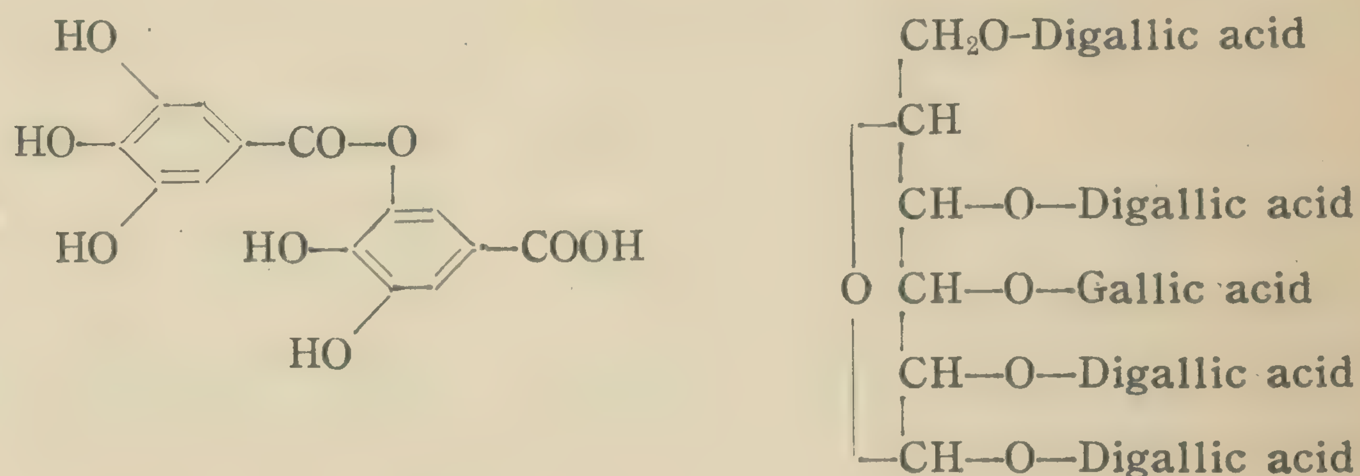
存在於 Caffee bean 中，與一分子的 Caffeine 結合成鉀鹽 (Potassium caffeine-chlorogenate)。咖啡的香味是本品的加水分解物。此外於 *Ipomoea batatas* 塊根，*Camellia sinensis* 之葉，*Hedera helix* 之葉，梨桃果實等，分佈的很多。[1)]



1) 〔Stevens et al: P.T.Ⅲ. 404, 426〕。

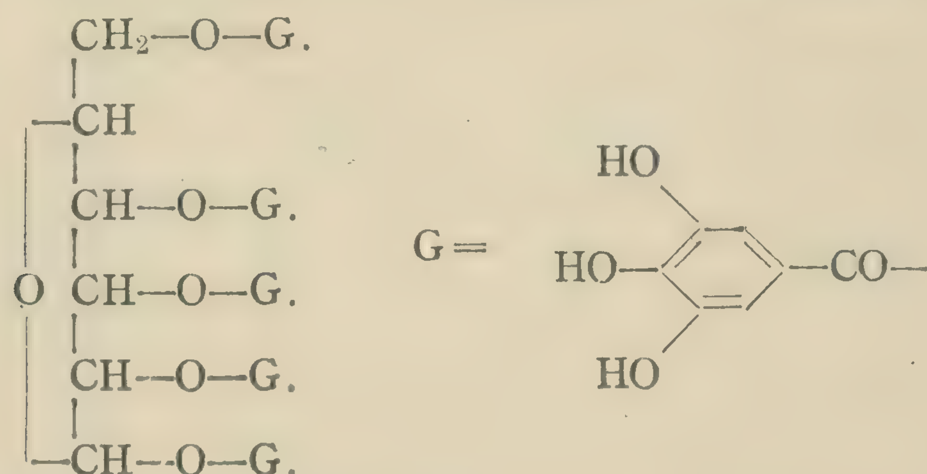
b. ***m*-Digallic acid**

$C_{14}H_{10}O_9$；mp. 280° (decomp.)；成 Glucose 之 Ester 存在於 Chinese gallo-tannin 中。



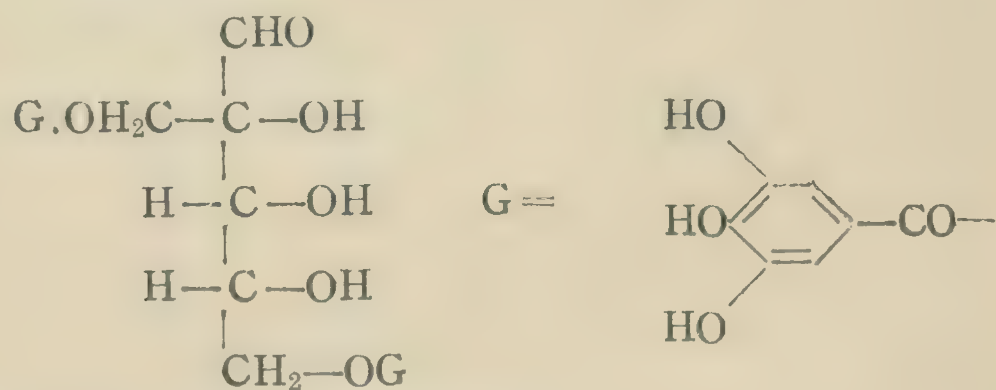
c. Turkish Gallotannin (沒食子鞣酸)

是 penta-galloyl-glucose 之主成分，存在於蟲癭 (*Quercus infectoria*) 之中。



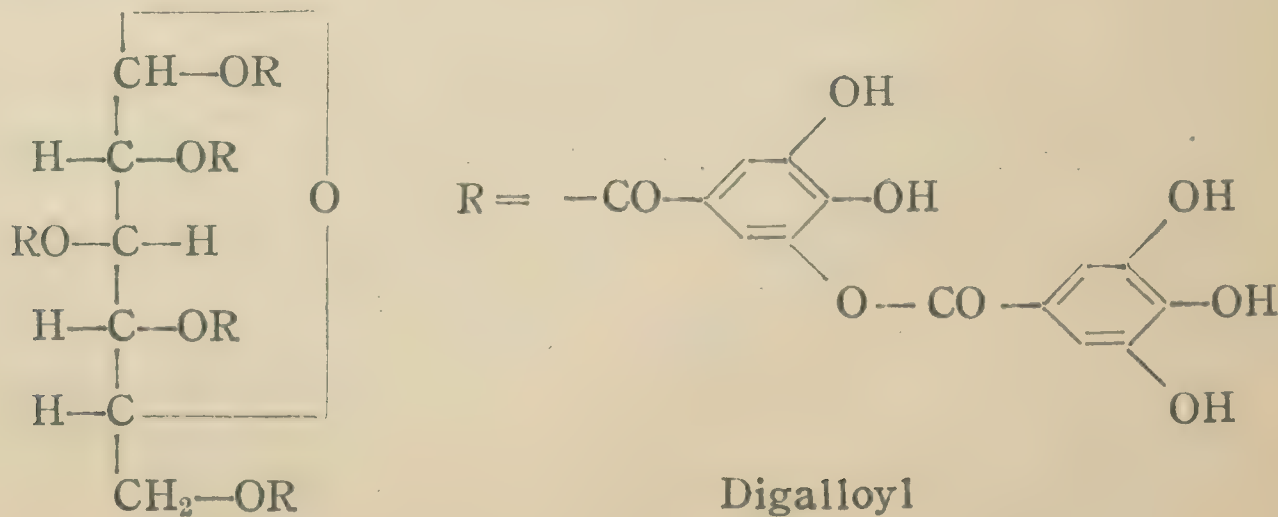
d. Hamameli tannin (2,6-Digalloyl-hamamelose)：

存在於 *Hamamelis virginiana* 之葉及樹皮，加水分解後可得到 2 mol Gallic acid 及 Hamamelose。



e. Chinese Gallotannin (五倍子鞣酸)：

mp. 210°～215°C。

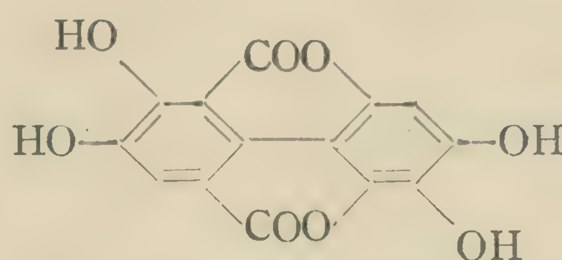


(2) Ellag tannin:

a. Ellagic acid：

$C_{14}H_6O_3$；mp.>360°C；存在於 *Quercus* genus, *Castanea* 樹皮 及葉；中美產之

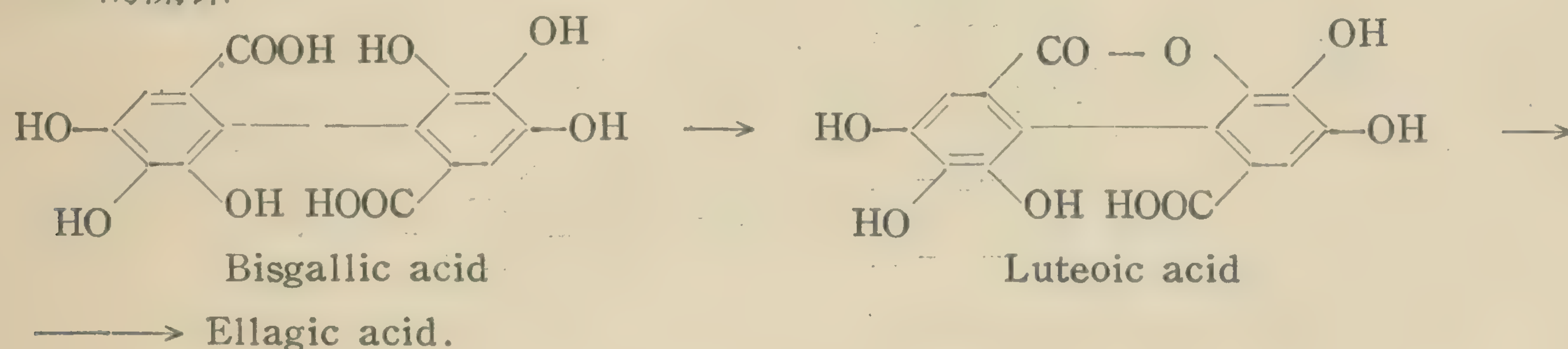
Caesalpinia coriaria (divi-divi)；東印度產使君子科之 *Terminalia chebula* (Myrobalan)的果實，安石榴 *Punica granatum* 皮中之配醣體，木賊木麻黃 (*Casuarina stricta*)。[1)]



b. Luteoic acid

$C_{14}H_8O_9$ ； mp. 340°C (decomp.)；存在於 Knopper gall, Myrobalon 中之 Diglucose-ester。

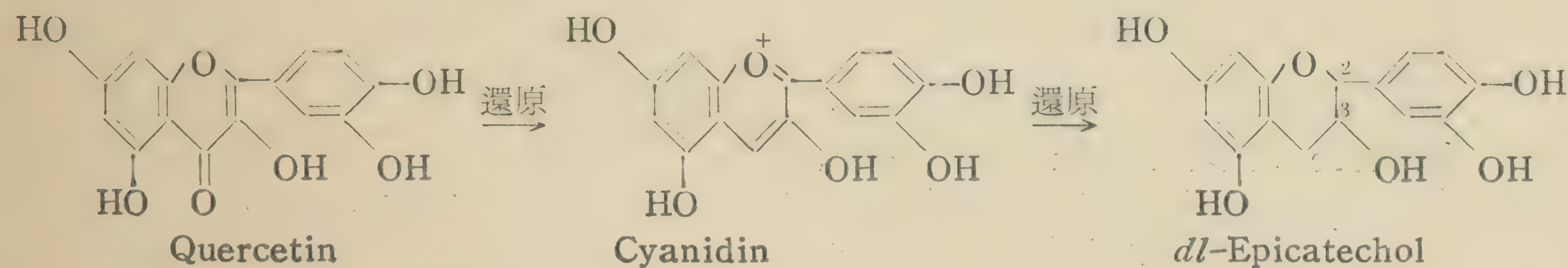
Bis-gallic acid 與 Luteoic acid, Ellagic acid 之間彼此有 monolactone, Dilactone 的關係：



——→ Ellagic acid.

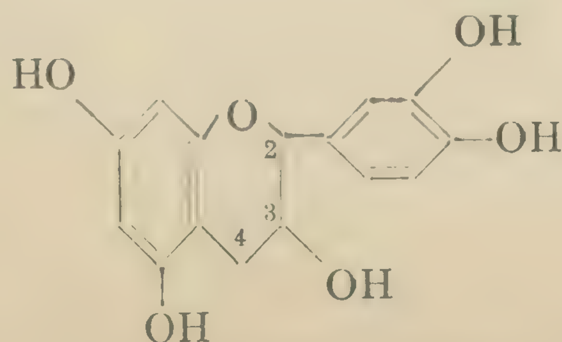
2. 縮合型 Tannin
Catechol Tannin

植物成分中，含有一種無色結晶性之 Catechin 類 (Hydroxy-flavanol) 的重合物，難溶於水，難爲酸或酵素分解的 Tannin；此類 Tannin 被 alkaline fusion 則生成 Catechin 類物。[2)]



a. *l*-Epicatechol (Epicatechin)：

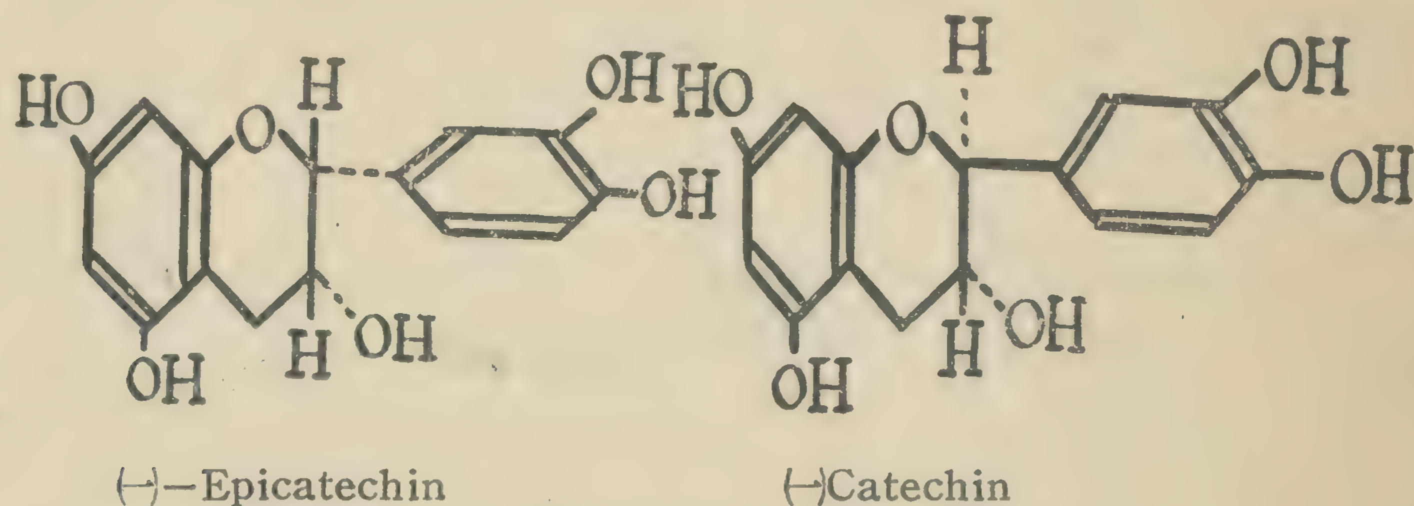
mp. 245°C；存在於 Pegu 阿仙藥(*Acacia catechu*)[3)]，茶，Cacao等，大部的 Catechol tannin 皆含有。



1) 〔澤田、許、徐：臺藥誌 **15**, 66 (1063)〕。
2) 〔Frendeuberg: Ann. **444**, 135)〕
3) 〔Birch: JCS. **1957**, 3586〕

b. *d*-**Catechol** (Catechin)：

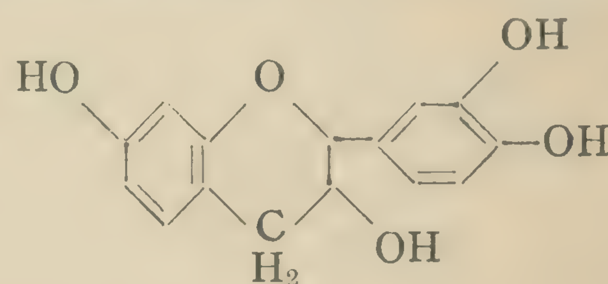
$C_{15}H_{14}O_6 \cdot 4H_2O$；mp. 175°C；存在於 Gambir 阿仙藥，大黃，***Uncaria gambir***。[1]



(−)−Epicatechin　　(−)Catechin

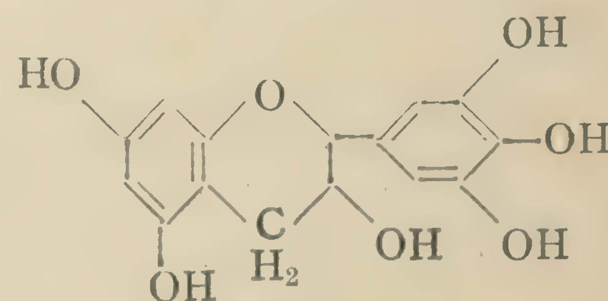
c. **Quebracho-catechol** (7,3′,4′,-Trihydroxy-flavanol)：

存在於 Quebracho colorado (***Schinopsis Lorentzii***) 的心材之水抽取液中。



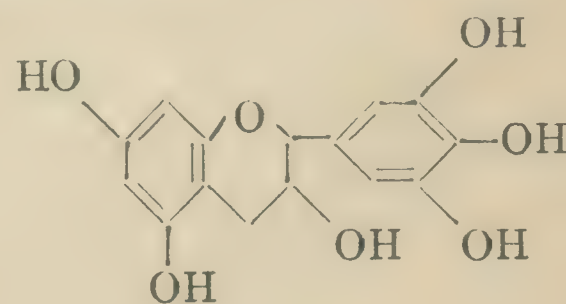
d. **Pistacia-catechol** (5′-Hydroxy-epicatechol)：

存在於 ***Pistacia lentiscus*** (Mastic)；茶葉；***Rhus glabra, Rhus coriaria*** 之樹脂中。



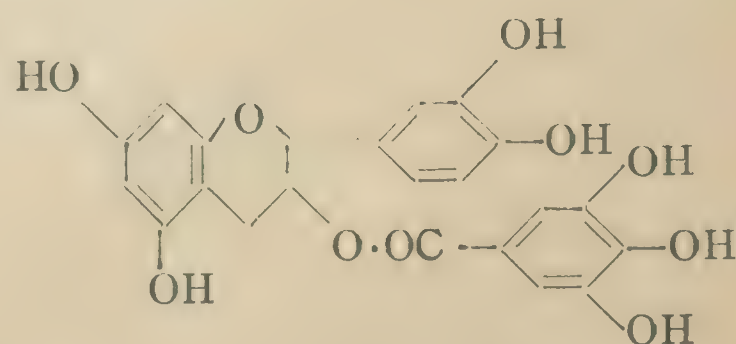
e. *l*-**Gallocatechol** (Tea catechol)：[2]

$C_{15}H_{14}O_7$；mp. 218°C：是茶葉（玉露）特有的澀味成分。



f. *l*-**Galloyll-epicatechol** (Tea tannin)：

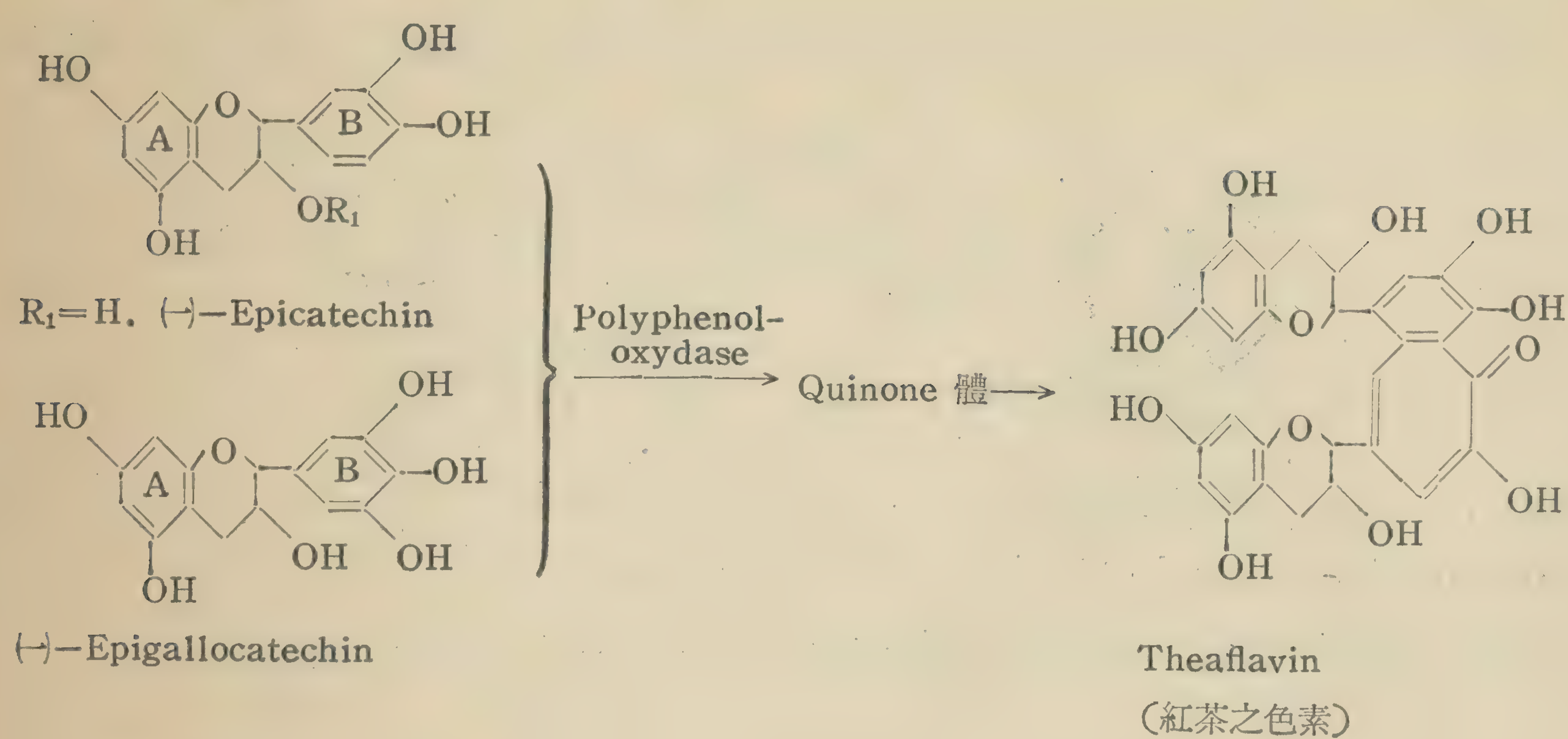
$C_{22}H_{18}O_{10}$；mp. 254°C (decomp.)；[2]



1) 〔Züst, et al: Helv. **43**, 1274 (1960)〕。

2) 〔辻村：理研彙報英文 **10**, 253 (1929); **14**, 63 (1930); **15**, 155 (1931); **24**, 149 (1934); **26**, 186 (1935); 大島：農化**9**, 948 (1933); **12**, 103 (1936); Bradfield; JCS **1947**, 32; **1948**, 2249〕。

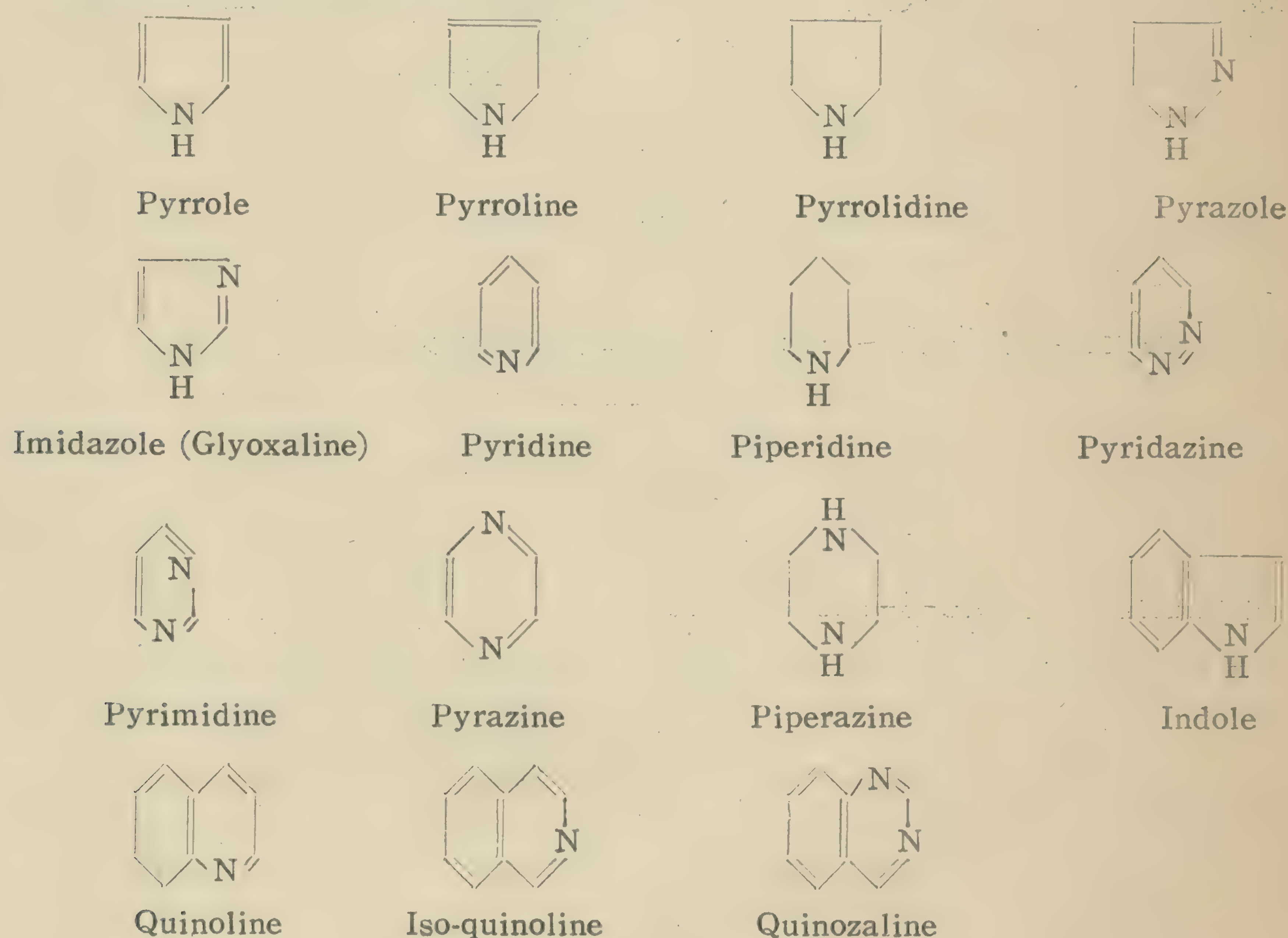
※ **Catechin 之氧化生成物**（紅茶之色）：[1)]



1) 〔Robert: J. Sci. Food Agr. 8, 72 (1957); 9, 321 (1958); 10, 167, 176 (1959); Takino et al: Agr. Biol. Chem. 27, 319 (1963); 28, 64, 255 (1964); Tetrahedron Letters, 4019 (1965); 4024 (1966); Brown et al: Tetrahedron Letters 1193 (1966)〕。

第四十六章 非鹽基性碳氮環化合物
Non-basic Compounds with Carbon-nitrogen Ring

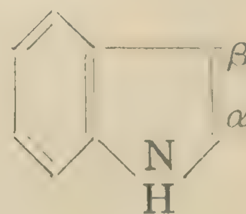
玆將此類動植物成分的基本骨核列表如後：



1. 吲哚衍化物
Indole derivatives

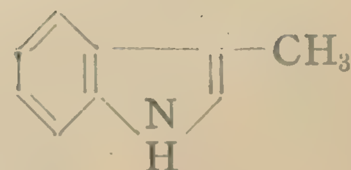
(1) 吲哚 Indole:

C_8H_7N；mp. 52°C；存在於橙花油，Orange 花油，Jasmine oil。



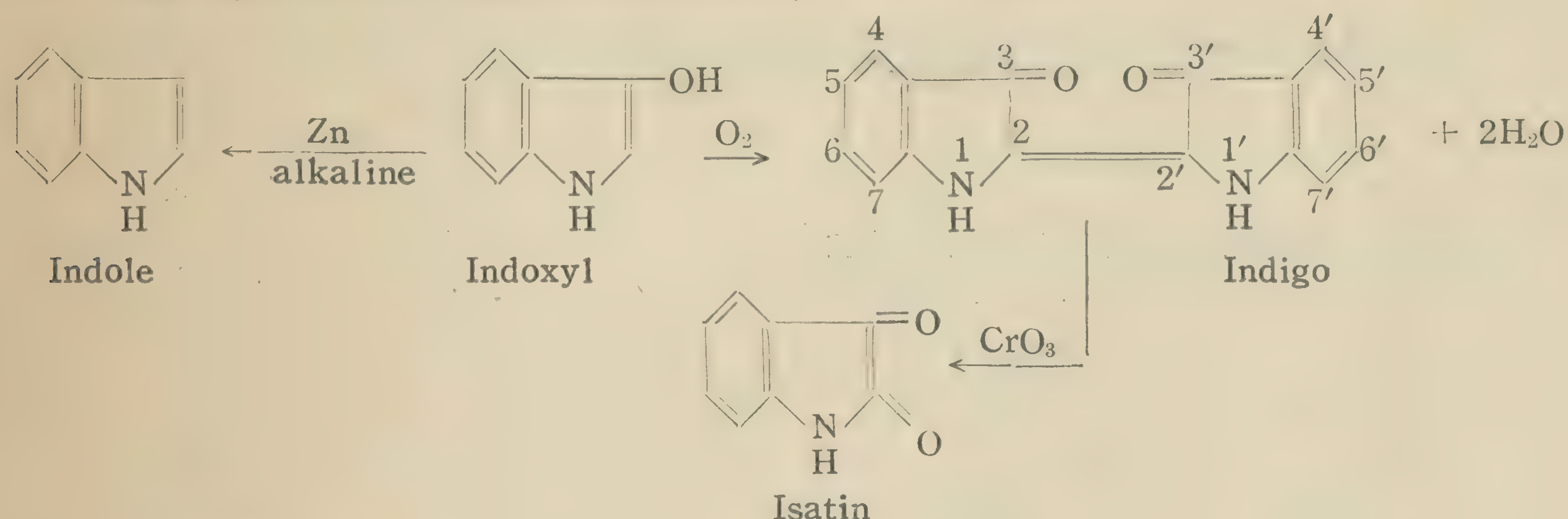
(2) Skatole (3-Methyl-indole):

C_9H_9N；mp. 93°C； bp. 266°C；存在於小腸，糞中，糞木 (*Celtis reticulosa*) 之心材中。



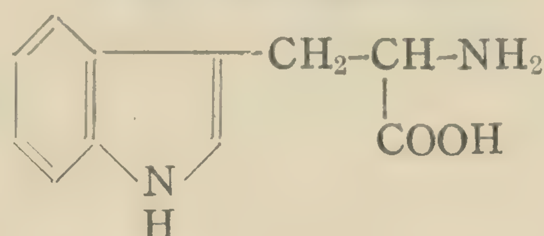
(3) Indoxyl (β-Hydroxy-indole):

C_8H_7NO ; mp. 85°C ；存在於 *Polygonum tinctorium, Indigofera anil, Isatis tinctoria* 等之配醣體 Indican (mp. 58°C) 中。生藥溫浸浸出液加水分解後產生 Indoxyl 及 Glucose；空氣中氧化後生成 Indigo (mp. 392°C)。



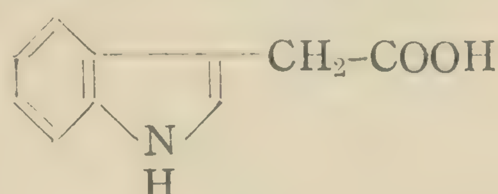
(4) **Tryptophan:**

mp. 289°C (decomp.)；$[\alpha]_D^{23} = -31.5°$；是蛋白質之構成成分。



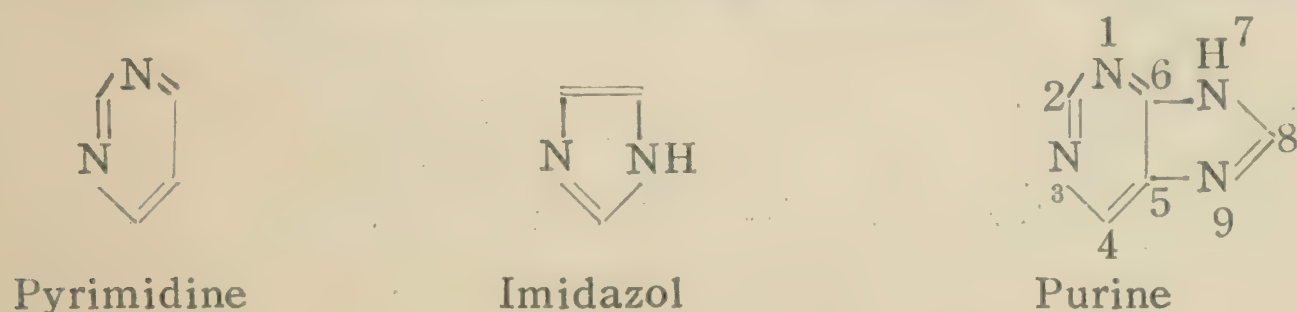
(5) **Heteroauxin** (Indole-β-acetic acid):

$C_{10}H_9O_2N$；mp. 167°C；存在於 人尿、酵母中，是一種 Growth hormone。

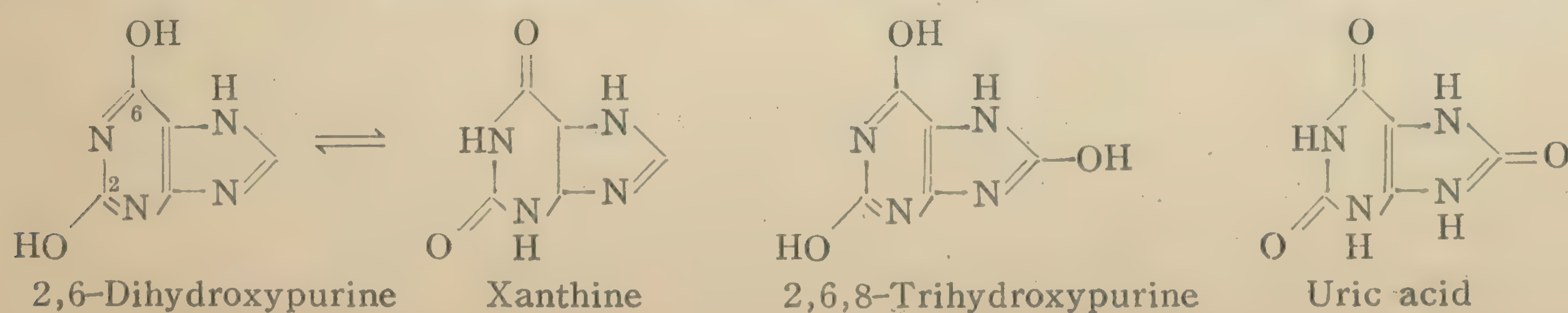


2. 嘌呤衍化物
Purine derivatives

此類衍化物由 Pyrimidine 及 Imidazole 之縮合環所形成，廣佈於生物界中。



廣佈於生物界中，大都以 Hydroxy derivatives 存在，植物成分以 2,6-Dihydroxy-purine (Xanthine) 之衍化物居多，動物排泄物中之 Uric acid 是 2,6,8-Trihydroxy-purine。



(1) **Xanthine** (2,6,-Dioxy-purine):

分佈於茶葉、尿、血液等。

(2) **Theobromine** (3,7-Dimethyl-xanthine):

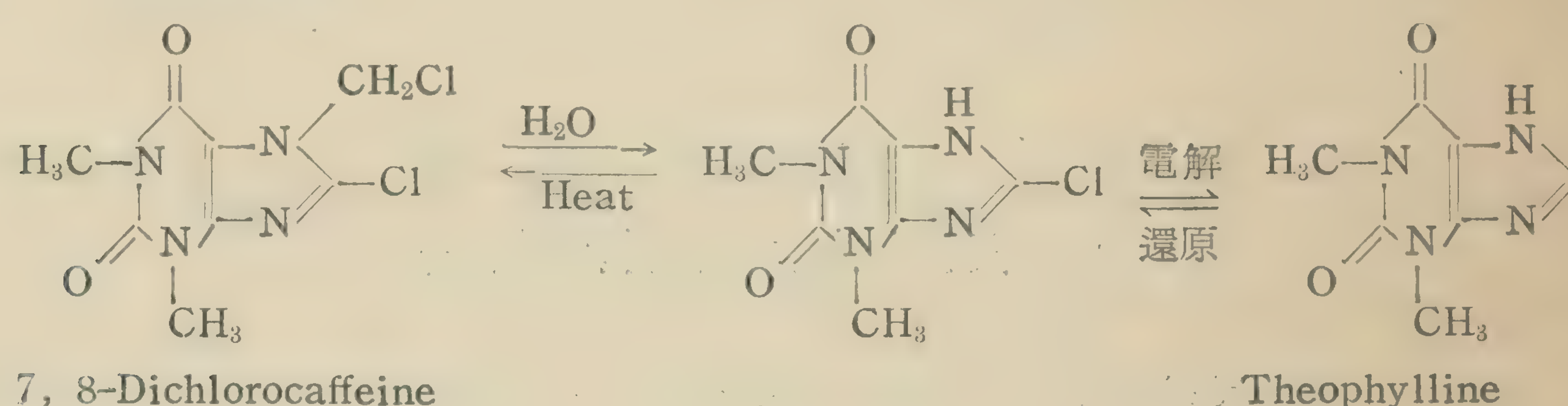
於 Cacao (*Theobroma cacao*) 中之含量約 4 %。

(3) **Caffeine** (1,3,7-Trimethyl-xanthine):

mp. 239°C；於茶葉中含量約 1 ～ 5 %，Caffee 中約1.5%，*Cola-nitida, Cola acuminata* 之種子含約 3 %，Guarana (*Paullinia cupana* 種子之水浸液) 含約 5 %，Mat'e (Paraguay tea) 之含量約 2 %。

(4) **Theophylline** (1,3-Dimethylxanthine):

mp. 264°C；存在於茶葉中。

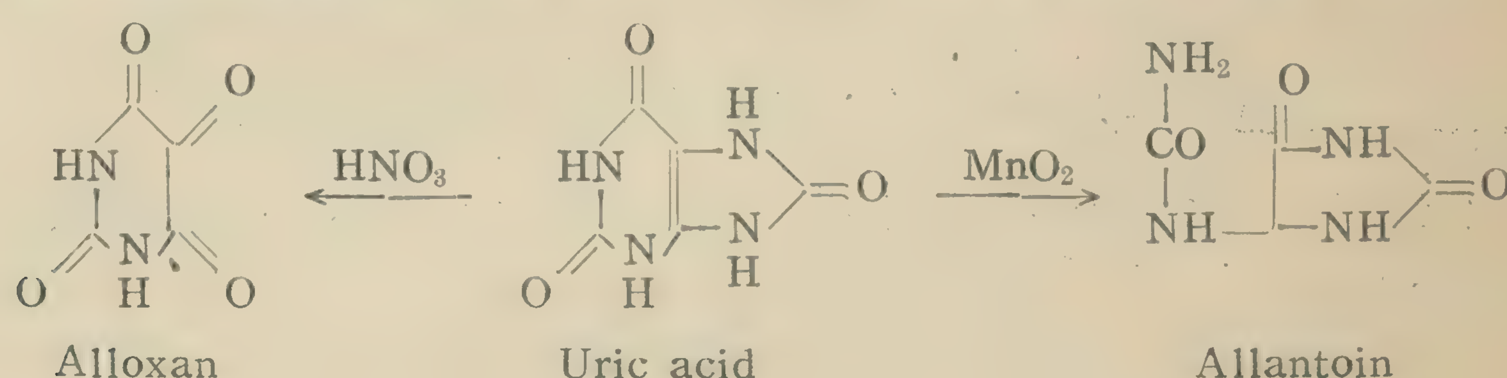


7，8-Dichlorocaffeine　　Theophylline

(5) **Uric acid:**

鱗狀結晶，1776年 Scheele 由人之膀胱結石中發現，存在於鳥、蛇、昆蟲之糞便中、海鳥糞 (Guano) 中含量約25%。

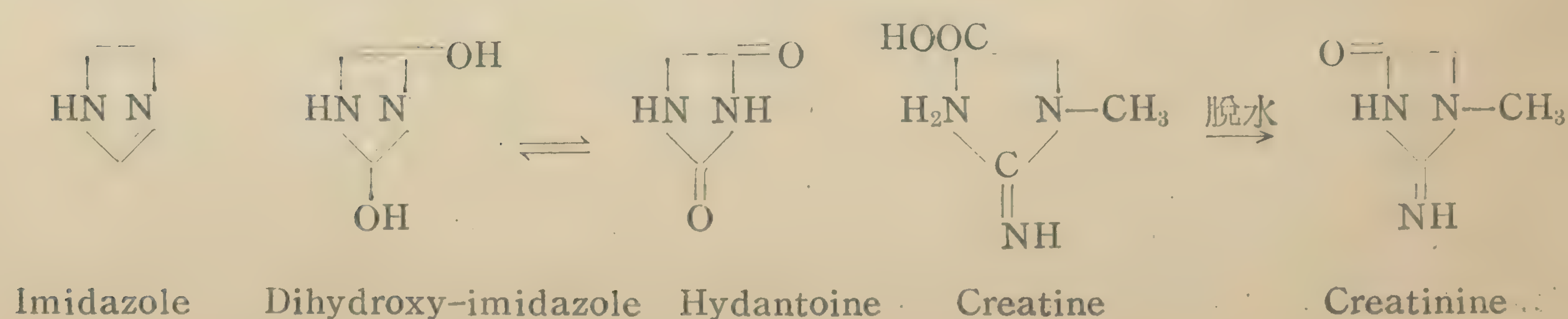
Uric acid 被 HNO_3 强氧化後生成 Alloxan，又 P_bO_2 或 MnO_2 氧化後生成 Allantoin。



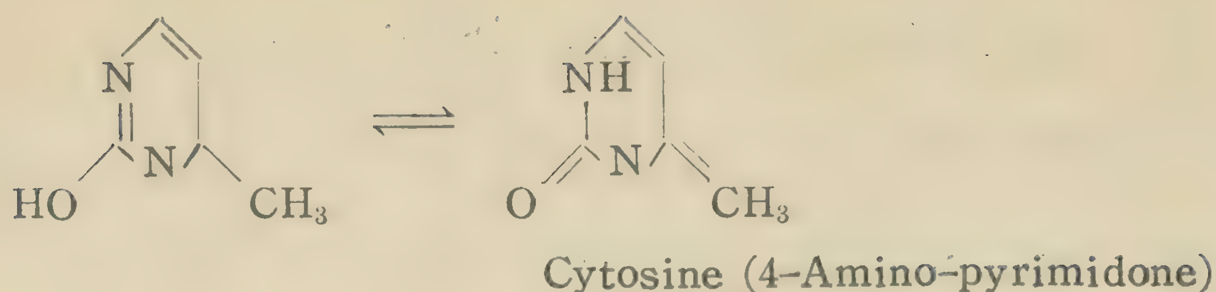
Alloxan　　Uric acid　　Allantoin

3. 嘧唑及嘧啶衍化物

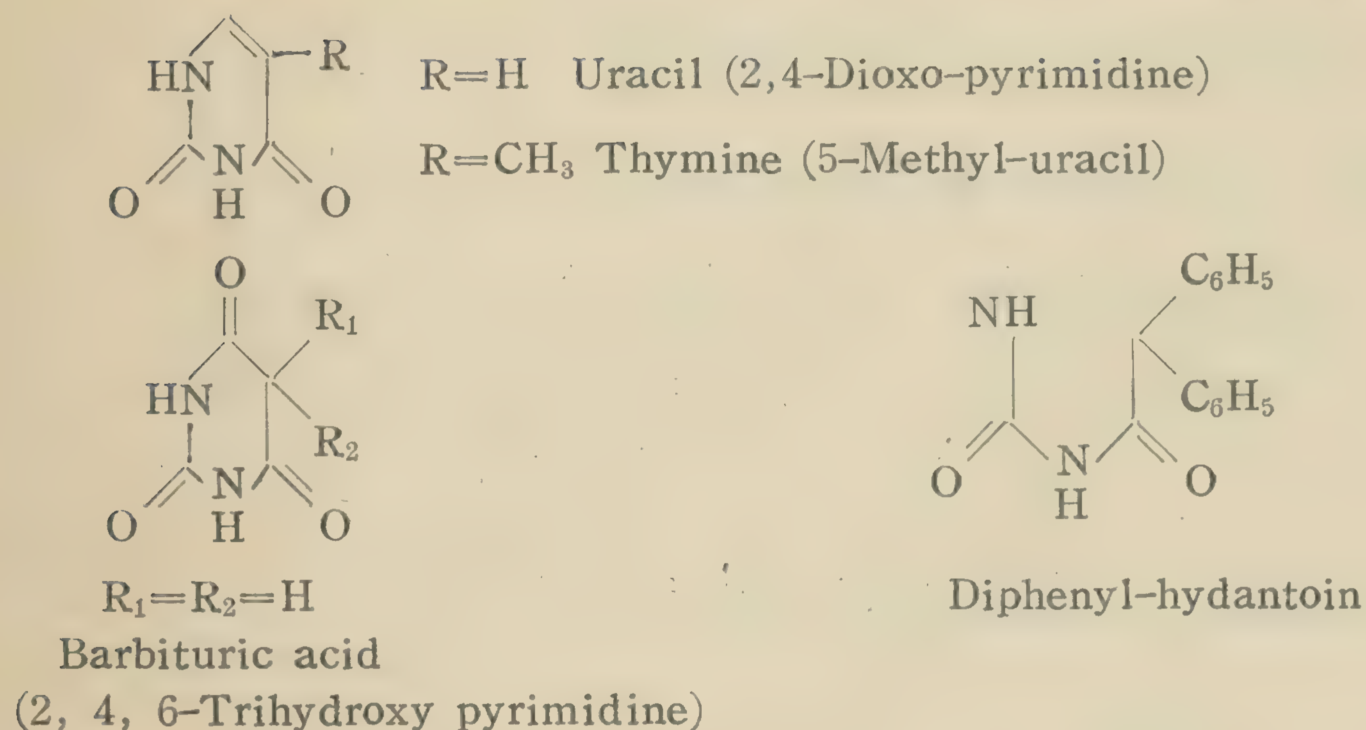
Imidazole and Pyrimidine derivatives



Imidazole　Dihydroxy-imidazole　Hydantoine　Creatine　Creatinine



Cytosine (4-Amino-pyrimidone)



R=H Uracil (2,4-Dioxo-pyrimidine)

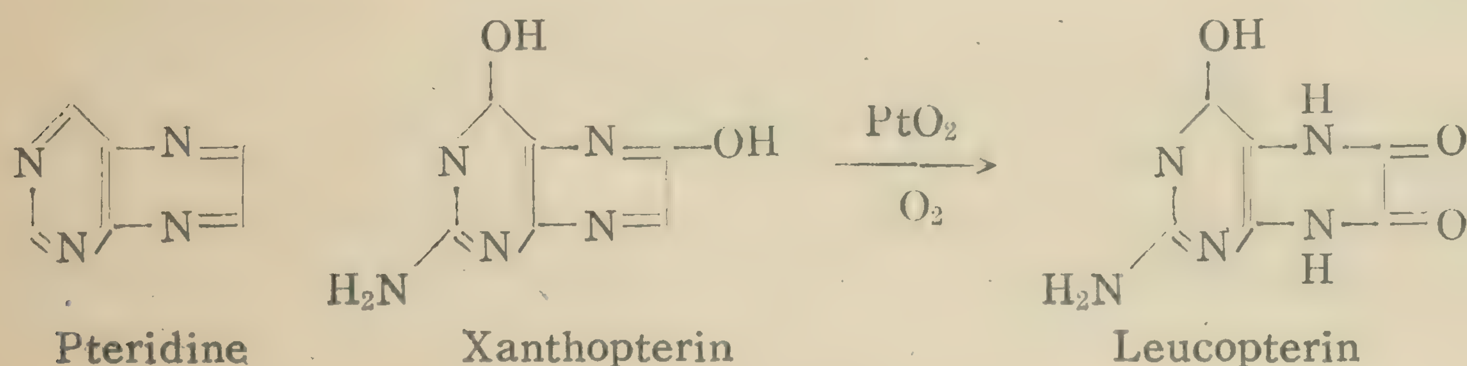
$R=CH_3$ Thymine (5-Methyl-uracil)

$R_1=R_2=H$
Barbituric acid
(2, 4, 6-Trihydroxy pyrimidine)

Diphenyl-hydantoin

4. 蝶啶衍化物
Pteridine derivatives

Pteridine 核是構成蝶色素，葉酸等的重要部份，由 Pyrimidine 環和 Pyrazine 環融合而成的。



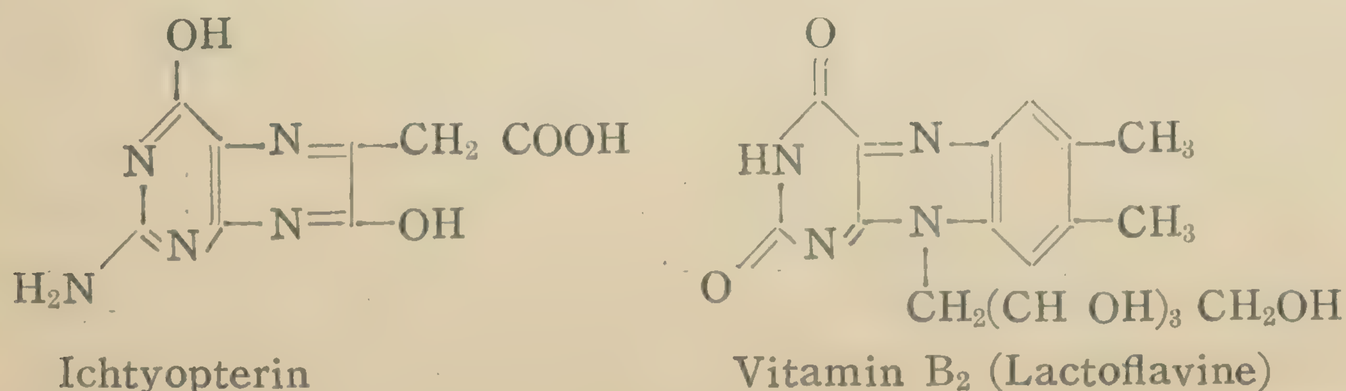
Pteridine　　Xanthopterin　　Leucopterin

(1) Xanthopterin (2-Amino-4,6-dihydroxy-pteridine):

是黃蝶之黃鹼素，存在於人尿中，其 alkaline solution 加 PtO_2 及氧氣振盪，生成 Leucopterin（白蝶成分）。[1]

魚鱗的藍色螢彩物質 Ichtyopterin 即此類化物。[2]

此外，Vitamin B_2 (Riboflavin, Lactoflavin), Folic acid (Pteroylglutamic acid) 亦爲 Pteridine 衍生物。



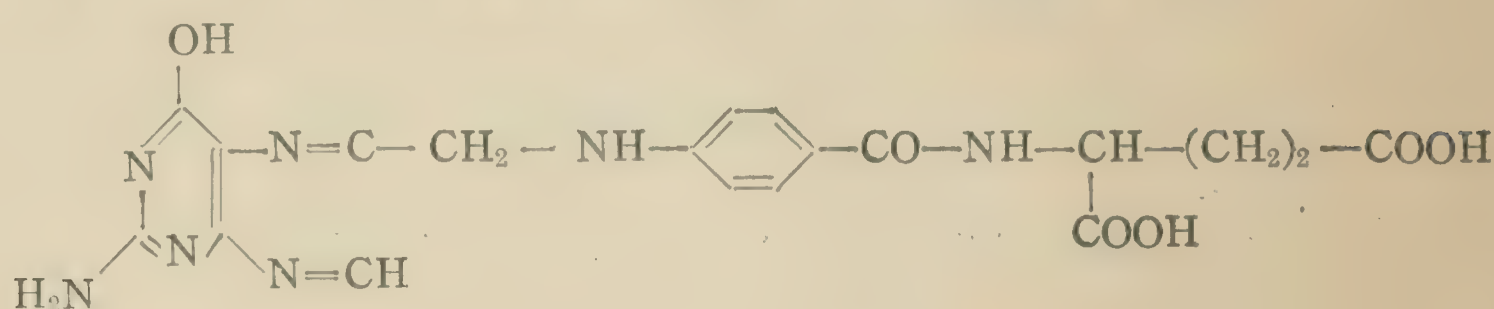
Ichtyopterin　　Vitamin B_2 (Lactoflavine)

1) 〔Purrman: Ann. **546**, 98 (1941)〕。

2) 〔Hüttel, Sprengling: Ann. **554**, 69 (1943); Tschesche, Korte: Ber. **84**, 801 (1951)〕。

(2) **Folic acid** (Vitamin M, Pteroyl-glutamic acid)

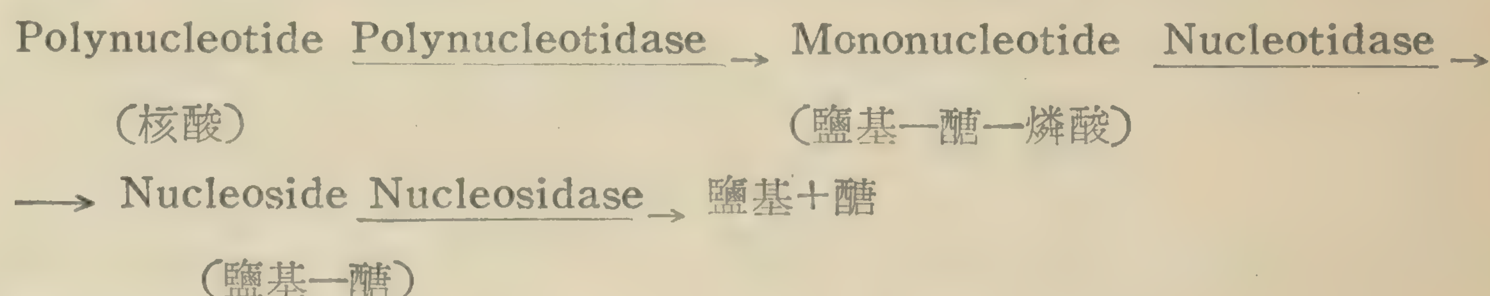
$C_{19}H_{18}O_6N_7$ [1]，存在於 Spinach [2]；肝臟及酵母 [3] 中；亦可合成得到。[4]



5. 核　　　酸[5]
Nucleic acids

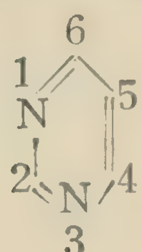
核酸是蛋白質的結合體，在細胞核質中，染色體之固形成分有40%是核酸所形成的。

核酸是鹽基、醣、燐酸各一分子所結合的 Mononucleotide，4～5 個分子連結而成的大分子化合物，故一名爲 Polynucleontide。因酵素作用，依次切斷分解如下所示：



核酸的構成鹽基，爲 Purine 及 Pyrimidine 的衍化物：

(1) **Pyrimidine derivatives:**

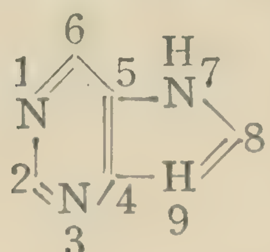


Uracil: 2, 6-Dihydroxy-pyrimidine.

Thymine: 2, 6-Dihydroxy-5-methyl-pyrimidine.

Cytosine: 2-Hydroxy-6-amino-pyrimidine.

(2) **Purine derivatives:**



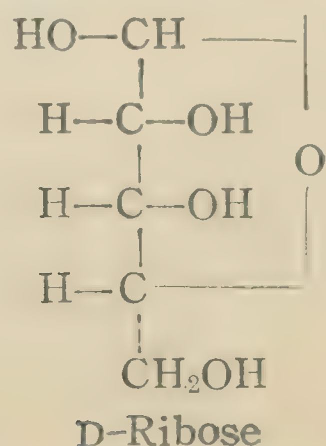
Hypoxanthine: 6-Hydroxy-purine

Xanthine: 2, 6-Dihydroxy-purine

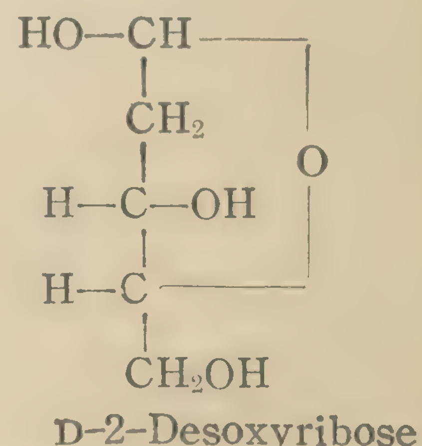
Adenine: 6-Amino-purine

Guanine: 2-Amino-6-hydroxy-purine.

構成核酸的醣，往往是 Ribose, Desoxy-ribose：



D-Ribose

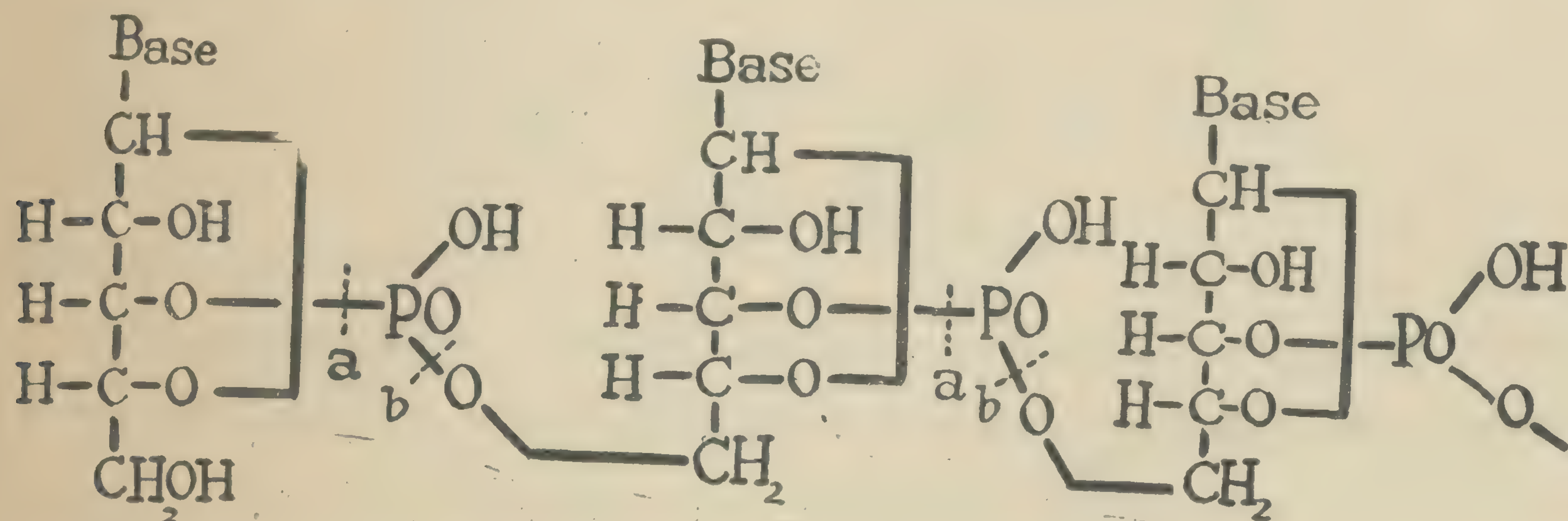


D-2-Desoxyribose

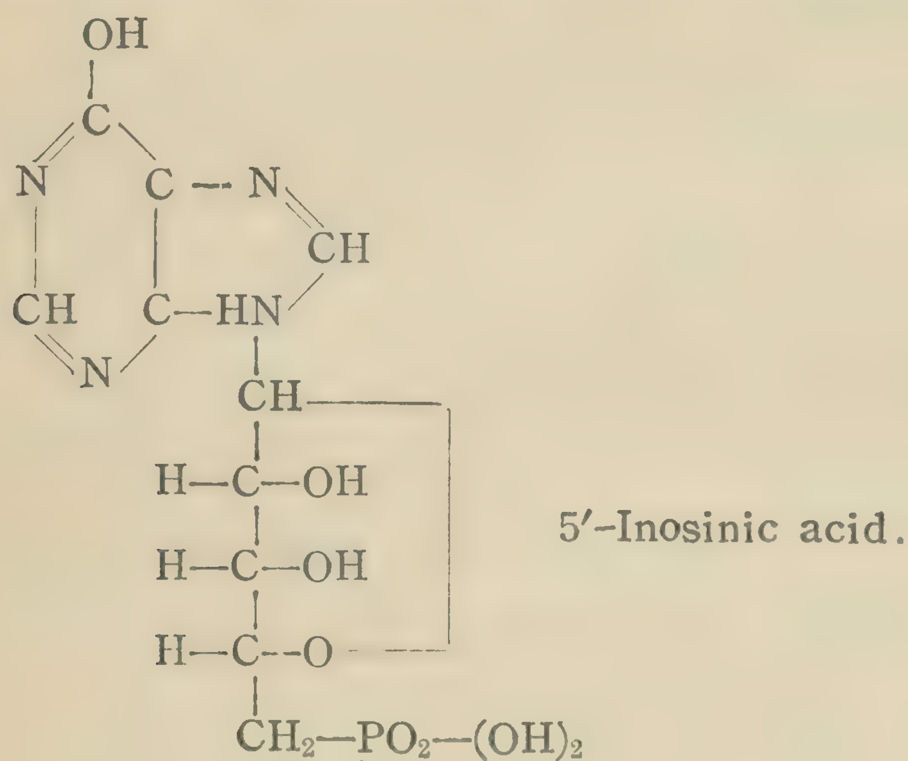
1) 〔綜說；吉田：化學之領域 4, 7 (1950)〕
2) 〔Mitchel et al: JACS 63, 2254 (1941)〕
3) 〔Hogan et al: J. Biol, Ch. 149, 323 (1943)〕
4) 〔Angier: JPS. 103, 107 (1946); Mouat: JACS. 70, 14 (1948)〕。
5) 〔Ramstad : Moderm Pharmacognosy : 310 (1959)；刈米：植物成分之化學 225 (1956)〕。

Nucleoside 是 Pyrimidine 核的 N^3，Purine 核的 N^9 與醣結合成的 *n*-Glycoside，其醣體為 Ribose 者叫做 Ribonucleoside；其醣體為 Desoxyribose 者叫做 Desoxyribonucleoside。

分別由前後各醣體第三位及第五位碳與燐酸結合的 Mononucleotide 結合成長鏈的 Polynucleotide（核酸），其結合的形式，如 Levene 所作如下說明：



核酸因酵素分解後，於 a 線或 b 線切斷的生成物，由 a 線切斷的生成 5′-nucleotide，由 b 線切斷的生成 3′-nucleotide；上列模型的 base 為 Hypoxanthine 時，所生成的 nucleotide 是 Inosinic acid；[1]其燐酸接於第五碳位上，故為 5′-Inosinic acid，是鰹節的美味成分。



5′-Inosinic acid.

1）〔兒玉：化誌，**34**, 751 (1914)〕。

第四十七章 酶　（酵　素）[1]

Enzymes; Ferments

1. 概　　　說

酶爲生命體內化學反應之有機催化劑，是一種高度專一性及催化性蛋白質，能促進生體內細胞的各種化學反應，具維持代謝及調節呼吸的功能，其雖不能代表生命本身，但生命現象必須由它來協調、綜合而成，故可稱之爲生命之工具。酶與細胞質無直接連繫，主存於粒線體 (Mitochondria)，次存於核仁，染色體及細胞膜；其在生活細胞中的主要任務乃降低化學變化所需之致活能 (Activating energy)，故生體內的各種反應能適當迅速發生，實因酶系統 (Enzymatic system) 之作用也。

酶的構造，一般是爲輔酶 (Agon) 及酶蛋白 (Pheron) 的複合體，稱爲 Holoenzyme。輔酶 (Agon, Coenzyme, Pristhetic group) 是一種活性分子，分子量小，對熱安定的致活劑 (Activator)，至於酶蛋白 (Pheron, Apoenzyme) 是一種高分子量的蛋白質，對熱很敏感，兩者各有特異的性質，必須兩者結合後酶才有活性。

酶之產生及分佈均受特殊基因 (Specific gene) 的控制。近年來多數生物學家認爲酶基因係生命之單位，現在已經知道若干疾病與體內某種酶系統失去平衡的事實相伴存在，例如血友病 (Hemophilia) 患者的血漿中缺乏抗出血球蛋白 (AHG, Antihemophilic globulin) 的酵素。又有許多化學療劑 (Chemotherapeutic agents) 能抑菌之機理 (Mechanism)，乃因它能抑制菌體內之酶系統的代謝作用所致，例如胺苯硫胺 (Sulfanilamide) 的構造與對氨基苯甲酸 (PABA, Paraamino benzoic acid) 相似，可阻止菌體合成葉酸 (Folic acid)。故未來對生命現象的闡述，人工細胞之合成，疾病之解釋，診斷及治療均將藉重於酶化學 (Enzymatic chemistry) 的研究。

2. 酶在植物體中之生理意義

酶廣佈於植物的莖、葉、根及種子等處，尤以種子的含量最多。植物體內所貯存的養分（醣類、脂質、蛋白質）賴酶之作用，轉化成一定的物質狀態，同時產生能量以供植物細胞的利用；換言之，因酶可促進植物細胞的新陳代謝（即呼吸、氧化、還原、水解及生合成等反應），故與植物的生長有密切關係。

---

1) 〔Ramstad: Modern Phamacognosy 295-308, (1959); 宮道、嶋野：動植物成分；321-346, (1955)〕。

3. 酶的性質[1]

酶反應是以酶 (E, Enzyme) 與基質 (S, Substrate) 結合的作用機理來解說。酵素與基質的結合是很疏鬆的，結合所產生的酵素基質複合體 (ES) 可致基質分子活性化，即在酵素表面起反應，而形成生成物 (P, Product) 同時酵素 (E) 游離出來；此時反應生成物 (P) 的形成速率與複合體 (ES) 的濃度成正比例，但是複合體 (ES) 的生成反應即伴有可逆反應，當反應生成物 (P) 的濃度愈大時，則複合體 (ES) 的部分或全部又分解為酵素 (E) 及基質 (S)。這種酵素在生體內不斷地營有機的催化作用。兹將酵素的一般性質記述於下：

(1) **催化性質** (Catalytic properties)：酵素是高分子的有機催化劑，不論在生細胞內或分離後皆顯示其活性。其經過强酸、强鹼、重金屬鹽、熱或紫外線等處理後，則蛋白質變性而呈不活性化。

(2) **膠凝狀態** (Colloidal condition)：酵素通常呈凝膠體 (gel) 或溶膠體 (sol)，無法通過半透膜 (Semipermeable membrane) ，但輔酶 (Coenzyme) 則可透過半透膜。

(3) **專一性** (Specificity)：每種酵素僅對一種或一羣構造相似的化合物有特殊的作用，但亦有例外者。

(4) **可逆性** (Reversibility) ：某些酵素的催化反應是可逆性的，這種可逆反應使生體內形成許多複雜的化合物，例如一些酯酶 (Esterases) 可促進酯類的合成與水解。但吾人難以證明蛋白酶 (Proteinases) 及醣酶 (Carbohydrases) 確具有可逆性。

(5) **對熱的敏感性** (Heat sensitivity)：酵素遇高熱 (80°～100°C) 時即喪失催化性質而呈不活化性。但是酵素在乾燥狀態時比在溶液中對熱較安定。

4. 影響酶活動性的因素[2]

Factors Affecting the Activity of Enzymes

酶作用是受下述諸因素的影響：

(1) **溫度** (Temperature)：像其他蛋白質一樣，酵素對熱敏感，在溶液中溫度超過 50°C 則酵素立即呈不活化性。失效臨界溫度 (Critical inactivation temperature, T°C)，即在一小時半使酵素喪失一半活性的溫度也。每種酶的失效臨界溫度皆相廻異；凝乳酶 (Rennin) 為 46°C ，麥芽澱粉酶 (Malt amylase) 為 57°C ，胃蛋白酶 (Pepsin) 及胰蛋白酶 (Trypsin) 為 65°C，過氧物酶 (Peroxidase) 為69°C。

(2) **氫游子指數值** (pH value) ：酵素反應深受 pH 的影響，每種酵素皆有其最適宜 pH 值

1) 〔宮道悅男：最新植物成分研究法 464, (1967) ；宮道、鳩野：動植物成分 321, (1955) 〕
2) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy 298, (1959); 宮道：最新植物成分研究法 464., (1967) 〕。

(Optimal pH value)，若超出此範圍則是不活性化；大部分酵素最適宜 pH 爲 5～7，但胃蛋白酶 (Pepsin) 則爲 1.5～25。

(3) **基質的濃度** (Concentration of substrate)：若基質濃度愈增高，其他條件恆定時，則酵素反應速率可達到最高，若超過此極限，酵素反應速率反而減慢，此乃因反應生成物的積聚而佔據反應的空間，與水分的損耗而影響酵素的活性所致。

(4) **酵素的濃度** (Concentration of Enzyme)：於某限度內酵素反應速率與酵素濃度成正比。

(5) **致活劑** (Activator)：乃可提高酵素活性的化合物也。例如精氨酸酶 (Arginase) 加 Co^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} 則增强其催化能力，又高等動物之 α-澱粉酶，必須加 Cl^- 使之活性化，以上諸離子皆爲致活劑。

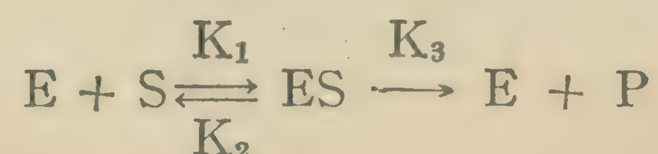
(6) **抑制劑** (Inhibitor)：酵素反應之抑制劑通常可分作兩大類：競爭性抑制劑及非競爭性抑制劑 (Competitive and non-competitive inhibitor)，在競爭性抑制劑中，彼與基質 (S) 互爭與酶之特殊基 (Specific group) 結合，故此催化作用之速率全視基質與抑制劑之相對濃度而定。在非競爭性抑制劑中，抑制劑與酶結合而使酶失效，其與酶結合之基並非爲基質與酶結合之基；故酶之失效僅視抑制劑之濃度而定。

(7) **輻射能** (Radiont energy)：紫外線或放射性物質所發出的貝他、珈瑪射線 (β-, γ- rays) 能够破壞酵素；若在乾燥狀態與在黑暗狀況時因不受輻射能破壞則酵素可保存良好不變性。例如蓮子 (Seed of lotus) 埋藏於地下數千年後仍保有發芽的能力。

5. 酶 動 力 學[1)]
Enzyme Kinetics

酶反應動力在通常均甚複雜，而其反應次數 (Order of reaction) 可在反應過程中改變；反應剛開始其基質 (S) 濃度高時其反應爲零次反應 (Zero order reaction) 之動力學，此狀態相當於酶之表面爲基質 (S) 所飽和；當反應進行時基質之濃度減低，反應常回復至一次反應 (First order reaction) 之動力學。

Michaclis-Menten 二氏爲酶動力學之計算另闢途徑。彼等假定酶 (E) 先與基質 (S) 生成一中間複合物 (ES)，此複合物 (ES) 複合物再分解成自由酶 (E) 及反應產物 (P)，或分解爲酶 (E) 及自由基質 (S)：



$$E + S \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{K_3} E + P$$

設 E_0 爲酶之總濃度，E爲自由酶之濃度，ES 爲結合酶之濃度，則：

$$E = E_0 - ES \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

而酶一基質複合物之離解常數 (K_m) 爲：

1) 〔Bull: Physical Biochem. (中譯本) 71, 1960; Michaelis and Menten: Biochem. α. 49, 333 (1913)〕。

$$K_m = \frac{E \times S}{ES} = \frac{(E_0 - ES)\,S}{ES} \cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

調整得：

$$ES = \frac{E_0 \times S}{K_m + S} \cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

產生終產物之反應速率爲：

$$v = K_3 \times ES \cdots\cdots\cdots\cdots(4)$$

K_3 爲分解 ES 以生成自由酶 (E) 與產物 (P) 之速率常數，將(3)式代入(4)式則得：

$$v = \frac{K_3 \times E_0 \times S}{K_m + S} \cdots\cdots\cdots\cdots(5)$$

若基質 (S) 之濃度增高至酶 (E) 之表面均爲基質 (S) 所飽和時，則反應之最大速率爲：

$$V = K_3 \times E_0 \cdots\cdots\cdots\cdots(6)$$

將(6)式代入(5)式，則得：

$$v = \frac{V \times S}{K_m + S} \cdots\cdots\cdots\cdots(7)$$

(7)式之常數 (Km) 可由二邊取倒數以求得。

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V \times S} + \frac{1}{V} \cdots\cdots\cdots\cdots(8)$$

以 $1/v$ 對 1/S 設圖，可得一直線，其斜率 (Slope) 爲 K_m/V，交點爲 1/V。另一更精密以求常數之方法，即將(8)式乘以 S 得：

$$\frac{S}{v} = \frac{K_m}{V} + \frac{S}{V} \cdots\cdots\cdots\cdots(9)$$

將 S/v 對 S 設圖，由其斜率 $\left(\frac{1}{V}\right)$ 及直線交點$\left(\frac{K_m}{V}\right)$可求得常數 ($K_m$)。若將(8)式積分，則得：

$$V \cdot t = K_m(\ln S/S_0) + (S - S_0) \cdots\cdots\cdots\cdots(10)$$

(10)式爲零次及一次反應的混合方程式 (Mixed equation of zero and first order reaction)，當 S 大而 K_m 小時爲零次，S 小而 K_m 大時則爲一次反應。不同的酶 (E)由於其V, K_m 的差異，而得各不相同斜率的直線；實際上，活化性複合物之濃度遠較 Michaelis-Menten 複合物之濃度爲小。

6. 酶在藥物上的應用[1]

澱粉酶 (Diastase)，胃蛋白酶 (Pepsin)，胰酶 (Pancreatin) 以及其他的酶等在醫藥上用作消化劑是一件衆人皆知的事實，我國古代並不知道所使用消化劑中含有澱粉酶 (Diastase)，而是完全憑經驗使用，然後才發現它的消化效力乃含有澱粉酶之故，至於把它抽取出以供醫藥上應用者

1) 〔富道悅男：最新植物成分研究法 P. 467 (1967)〕。

，首屬高峰博士了。

7. 酶的命名法[1]
Nomenclature of Enzymes

昔日酵素學上對酵素的命名乃是不分皂白地在物質名的字尾加上一 in ，且有一些名字沿用至今：如 Pepsin (peptase), trypsin (tryptase), thrombin (thrombase)。通常對酵素的命名多是在其所作用的物質名（基質）之字尾加一 ase：例如 Amylase (Amylum), Protease (Protein), Urease (Urea), Glucosidase (Glucoside), Maltase (Maltose) 等等。亦有在催化劑之反應名的字尾加一 ase 者：如去氫酶 (Dehydrogenase)，氧化酶 (Oxidase)，過氧化物酶 (Peroxidase) 等是也。最近因酶化學之進步，所以亦有依酵素所含成分的基原來命名，如Flavine 酵素，Pyridine 酵素等是也。

8. 酶的分類法[2]
Classification of Enzymes

因爲酵素的化學構造未確定者頗多，無法依其化學構造來分類。有依酵素之所在處來分類者：卽細胞外酵素 (Exo-enzyme, Ecto-enzyme) 與細胞內酵素 (Endo-enzyme)；前者多見於動物之消化管，於細胞內呈非活性型，分泌於細胞外時方有致活性，例如酵母之轉化酶 (Invertase)，高等動物之消化液（胃液、胰液等）；後者多見於植物體，存在於細胞內，使能在細胞內作用，須用抽取法抽出而得，可分成三種，卽可溶酶 (Lyoenzyme)，內酶 (Endoenzyme) 及不溶酶 (Desmoenzyme)。可溶酶以溶膠狀態 (Sol) 存在細胞內，可用水或甘油 (Glycerin) 抽出；內酶乃吸着於細胞內，可用電解值溶液抽出之；不溶酶 (Desmoenzyme) 以化學結合狀態存於細胞內，很難抽出。目前均依照催化反應的性質來分類，可分爲三大類，玆記述於下：

(1) **轉位酶** (Transferase): $R-O-X+R_1-O-Y \rightleftharpoons R-O-Y+R_1-O-X$

轉氨酶 (Transaminase)，甲基轉位酶 (Transmethylase)，磷酸酯轉位酶 (Transphosphorylase)，轉硫酸酯酶 (Trans-sulfatases)，轉胜酶 (Transpeptidases)，轉糖苷酶 (Transglucosidases)，乙醯轉位酶 (Transacetylases) 等。

(2) **水解酶** (Hydrolases): $R-O-R_1+H-O-H \rightleftharpoons R-OH+R_1-OH$

(i) **酯酶** (Esterases): $R-O-CO-R_1+H-OH \rightleftharpoons R-OH+R_1-COOH$，解脂酶(Lipases)，鞣酸酶 (Tannases)，葉綠素酶 (Chlorophyllases)，燐酸酯酶 (Phosphatases) 等。

---

1) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy P. 297, (1959); 宮道悅男：最新植物成分研究法 P. 458, (1967)〕。

2) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy P. 298, (1959); 宮道悅男: P. 459, (1967); 宮道、嶋野：動植物成分 P. 323, (1955)〕。

(ii) **醣酶** (Carbohydrases, Osidases):



$-O-CH-O-CH-R_1+H-OH \rightleftharpoons -O-CH-OH+HO-CH-R_1$

寡醣酶 (Oligosidases)，多醣酶 (Polysidases) 等。

(iii) **醯胺酶** (Amidases): $NH_2-CO-R+H-OH \rightleftharpoons NH_3+R-COOH$

脲酶 (Ureases)，腺嘌呤酶 (Adenases)，核酸酶 (Nucleases) 等。

(iv) **蛋白酶類** (Proteases): $R-NH-CO-R_1+H-OH \rightleftharpoons R-NH_2+R_1-COOH$ 胜酶 (Peptidases)，蛋白酶 (Proteinases) 等。

(3) **碳鏈酶** (Desmolases)：其使 C－C 結合斷裂，或以其他反應方式使基質 (S) 變形（但水解除外），它們的反應有下述諸型：氧化（呼吸），氧化還原（發酵）及氧化性及氧化還原性斷鏈 (Oxidative and oxidoreductive splittings)。

(i) **氫激酶** (Hydrokinases): $RH_2 \rightleftharpoons R+2H.$

氧化酶 (Oxidases)，過氧化酶 (Peroxidases)，去氫酶 (Dehydrogenases)，變位酶 (Mutases) 等。

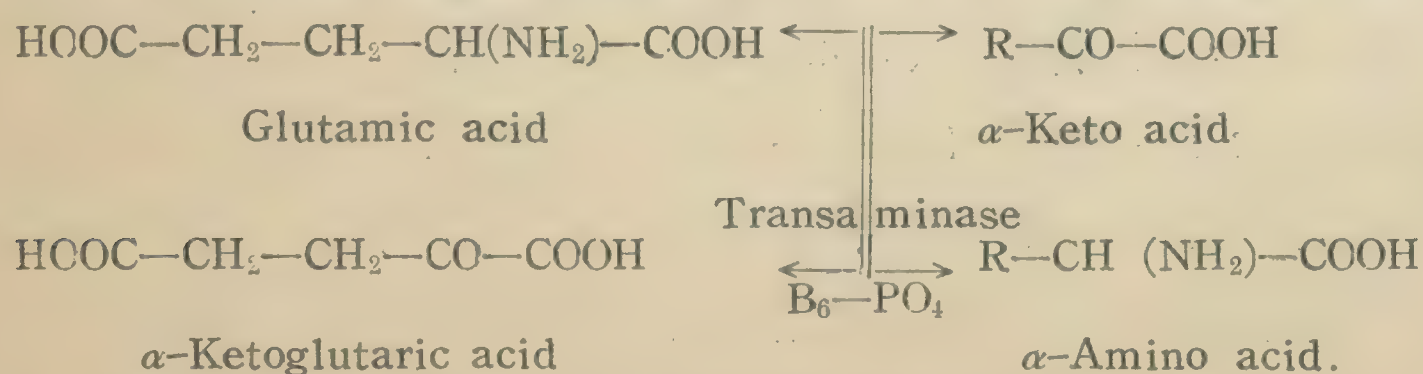
(ii) **碳鏈斷裂作用的輔助酶** (Auxiliary enzymes for desmolysis)：觸酶 (Catalase)，羰化酶 (Carboxylase)，碳酐酶 (Carboanhydrase)，消旋酶 (Racemase)，燐酸異構酶 (Phosphoisomerases) 等。

9. 酶的各論[1)]

(1) 轉位酶 (transferases):

(1) **轉氨酶** (Transaminases)：微生物、植物及動物。[2)]

有合併 α－酮戊醯酸 (α-ketoglutaric acid, 為 Kreb's cycle 之一員) 而生成麥氨酸 (Glutamic acid) 的能力：因它們具有酶系統～轉氨酶 (Transaminase)，依順序地能將麥氨酸 (Glutamic acid 中的氨基 Amino group) 轉移給各種 α－酮酸 (α-Keto acid)而生成各種的氨基酸 (Amino acids)，其反應如下所述：

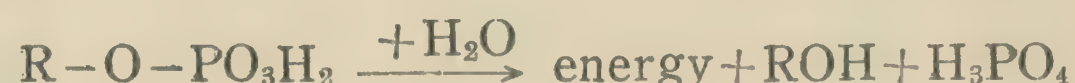


1) 〔宮道、嶋野：動植物成分 P. 324, (1955); Ramstad: Modern Phormacognosy P. 246, 299-307, 381-385 (1959)〕。

2) 〔Braunstein, Kritzmann: Enzymologia α, 129 (1937-38)〕。

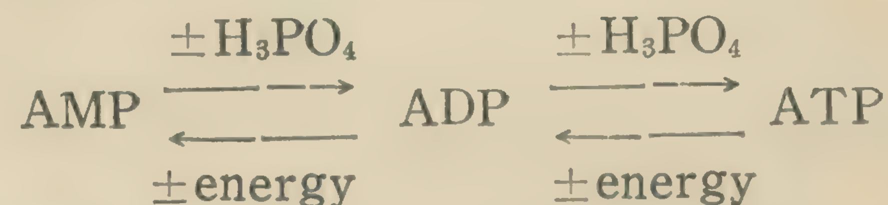
在此作用機理 (Action mechanism) 中吾人已證實在細胞內，氨基酸的氨基是經常在交換的。這現象很容易以氨基上標有同位素氮 Isotopic nitrogen, N^{15}) 的氨基酸來證明，經過短時間的交互作用後，此同位素 (Isotope) 則被發現於各種氨基酸的氨基上。

(2) **轉磷酸酯酶** (Transphosphatases)：磷酸鹽酯類 (Phosphate esters) 在生化反應上，被廣泛地用以證實，生體內能量的產生須經許多過程，而轉磷酸酯酶在反應過程中扮一重要角色。



$$R-O-PO_3H_2 \xrightarrow{+H_2O} energy+ROH+H_3PO_4$$

高能磷結合 (High-energy phosphate bond) 主要來自二磷酸腺苷 (Adenosin diphosphate, ADP) 及三磷酸腺苷 (Adenosine triphosphate, ATP)，此乃在生活細胞呼吸過程中利用能量以吸取無機磷 (Inorganic phosphate) 結合而成的；這些結合鍵須藉多種的需能反應 (Energy-requiring reaction) 使之水解而放出能量以供生體利用。這種現象稱生物合成 (Biosynthesis)。

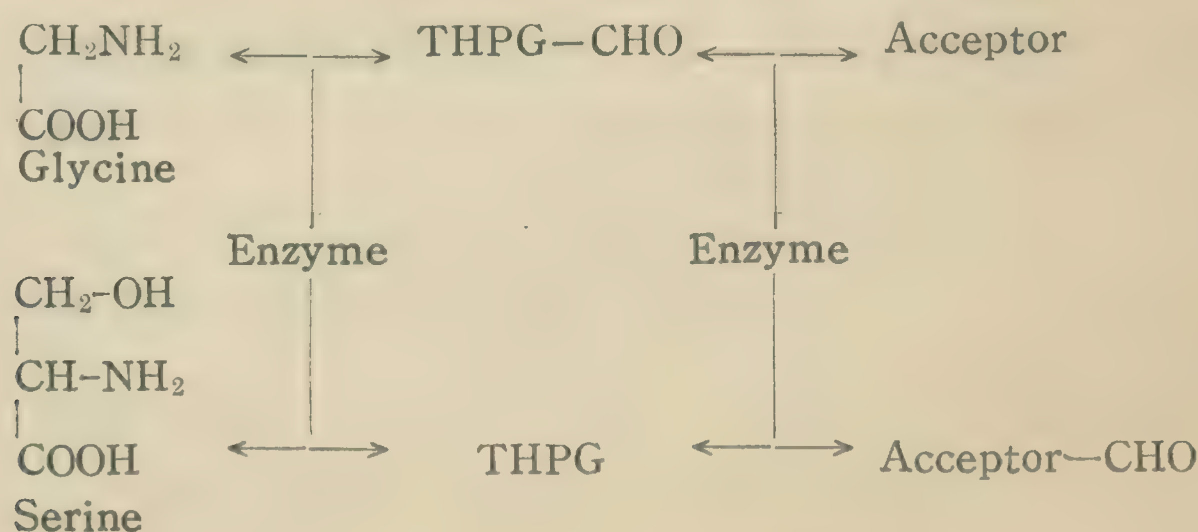


$$AMP \underset{\pm energy}{\overset{\pm H_3PO_4}{\rightleftarrows}} ADP \underset{\pm energy}{\overset{\pm H_3PO_4}{\rightleftarrows}} ATP$$

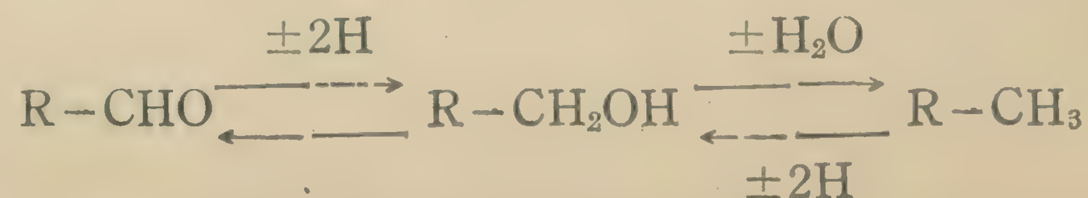
一些磷酸酯轉位酶 (Transphosphatases) 可將一個化合物的磷酸鹽轉移給另一個。

(3) **甲醯基轉位酶與甲基轉位酶** (Transformylases and Transmethylases): [1]

許多化合物（如嘌呤 Purines ，泛酸的羥甲基 $-CH_2OH$ group of pantothenic acid，甲基 $-CH_3$ group) 的合成都需要甲酸 (Formic acid)，而居間以促成甲醯基 (Formyl group, $-CHO$) 轉移的催化劑是四氫葉酸 (Tetrahydropteroylglutamic acid, THPG)；細胞生長與蛋白質合成乃賴此轉移 (Transfer) 得以完成。甲醯基 (Formyl group) 的最可能來源是絲氨酸 (Serine)，它隨後即變成甘氨酸 (Glycine)：

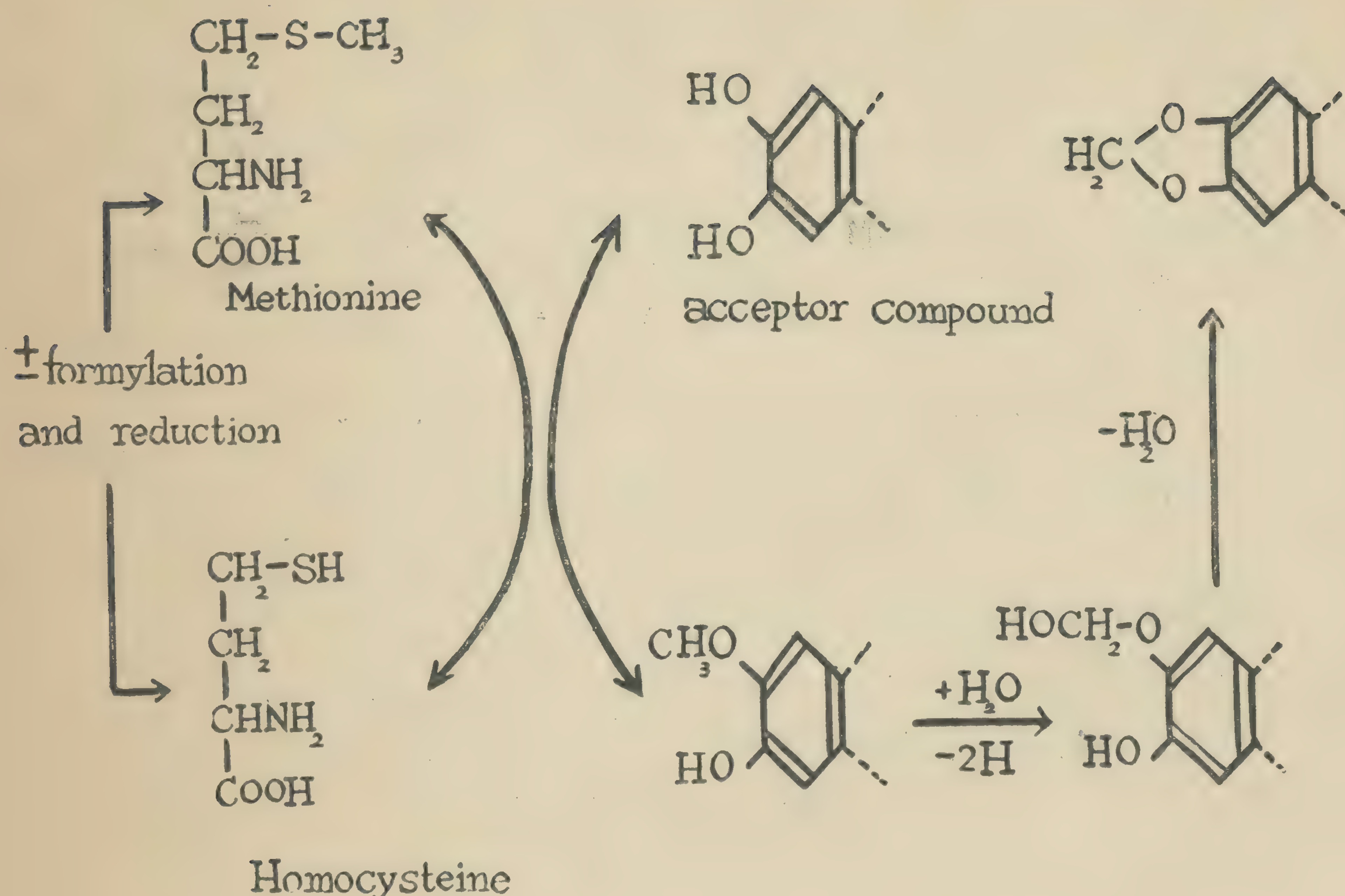


被轉移的甲醯基 (Transferred formyl group) 隨即被還原成羥甲基 ($-CH_2OH$) 及甲基 ($-CH_3$)：



$$R-CHO \overset{\pm 2H}{\rightleftarrows} R-CH_2OH \underset{\pm 2H}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftarrows}} R-CH_3$$

1) 〔Ramstad: Mordern Phrmacognosy P. 382 (1949)〕。



如此，在還原過程中高半胱氨酸 (Homocyzteine) 接受 −CHO 而形成甲硫氨酸 (methionine)，這甲硫氨酸中的不安定甲基 (Lable methyl group) 即爲甲基 (methyl group) 的主要來源。

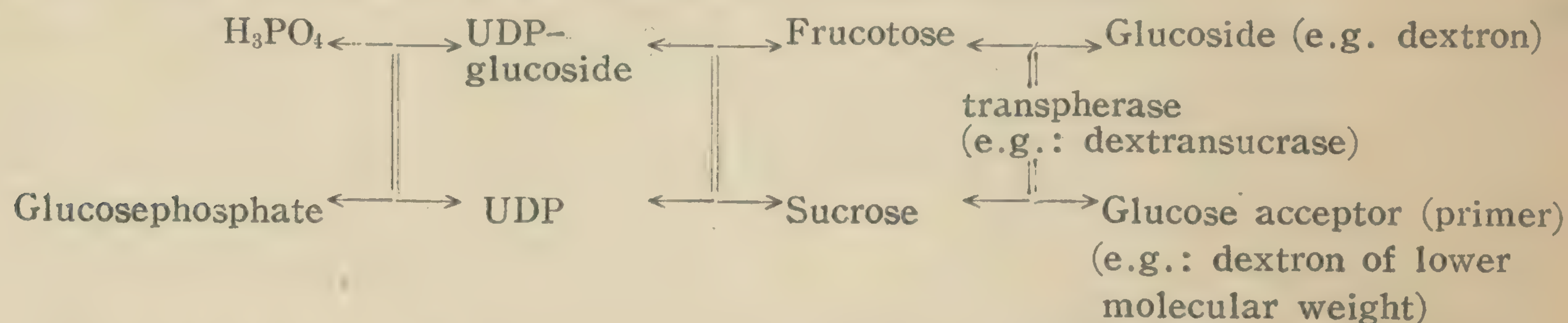
O-methyl 及 N-methyl 基常見於藥用成分中 (甲基醣 Methyl sugars ；精油的甲基酯 Methyl ethers of essential oils；生物鹼 Alkaloids，等) 。在某些場合，**甲基**可氧化而形成**二氧次甲基** (Dioxymethylene group)。

(4) **乙醯基轉位酶** (Transacetylases):

輔酶 A (Coenzyme A, HS-CoA) 能與供給乙醯基的化合物 (Acetyl-furnishing compounds) 反應，如乙醯磷酸鹽 acetylphosphate (或乙酸+ATP) ，乙醯甲酸鹽 acetyl formate (=丙酮酸鹽 Pyruvate)，乙醯乙酸鹽 (Acetoacetate) ，及檸檬酸鹽 citrate (=acetyloxalsuccinate) 等，而產生乙醯輔酶A (Acetylcoenzyme A)。乙醯輔酶A能作爲乙醯基 (Acetyl group) 的一般來源。乙酸來自醣類或脂類，以活化乙酸鹽 (Active acetate) 型進入 Kreb's cycle，然後氧化生成水及二氧化碳，同時產生能量。

(5) **醣苷轉位酶** (Transglucosidases) ：葡萄糖及其他醣類能與磷酸鹽反應而生成**磷酸酯類** (Phosphate esters)。這些酯類能給予醣部 (Sugar portions) 使之形成醣苷 (Glycoside) 同時釋出磷酸 (Phosphoric acid) 。葡萄糖磷酸鹽 (Glucose phosphate) 與**二磷酸尿苷** (Uridine diphosphate, UDP) 反應而形成醣苷 (Glycoside) ，此醣苷的葡萄糖部 (Glucosyl portion) 能被轉移給果糖 (Fructose) 而產生蔗糖 (Sucrose)。蔗糖在某些場合可用爲以形成醣苷的葡萄糖基 (Glucosyl radical) 之來源，但須 Dextran-

sucrase 的參與才得以完成。α- 葡萄糖苷 (α-glucosidase)，β-葡萄糖苷，及葡萄聚醣酶 (Dextransucrase) 等皆屬醣苷轉位酶 (Transglucosidases)。



至於果糖苷轉位酶 (Transfructosidase) 及半乳糖苷轉位酶 (Transgalactosidase) 的作用機理，亦與上述者相似。

(6) **胜轉位酶** (Transpeptidases)：在生活細胞中，經胜轉位酶的作用，胜 (Peptide) 中氨基酸可爲另一氨基酸所取代。經由胜轉位作用 (Transpeptidation) 的過程而生成蛋白質的事實業已假定出了。(Linderstrum-Lang and Muller, 1953)。

(2) 水解酶 (Hydrolases): [1]

此酶能純係簡單蛋白質，並無輔酶 (Coenzyme) 的伴存；因其分子本身具有活性基 (Active group)，故兼具輔酶之性質，例如：木瓜蛋白酶 (Papain) 中的硫醇基 (Thiol group) 是此酶的活性基。

(1) **酯酶** (Esterases)：

爲下述反應式的催化劑（或觸媒）：

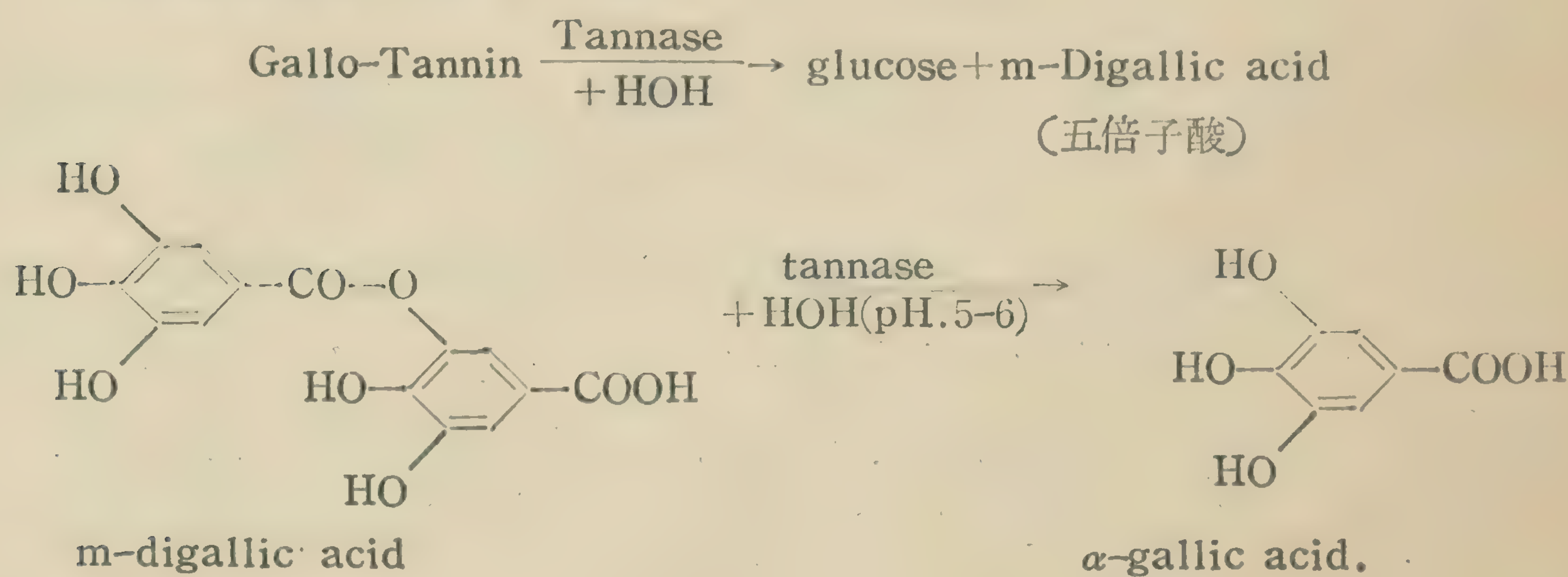


$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}COOH\text{—}R'OH$$ （爲可逆反應）

(i) **鞣酸酶** (Tannases)：

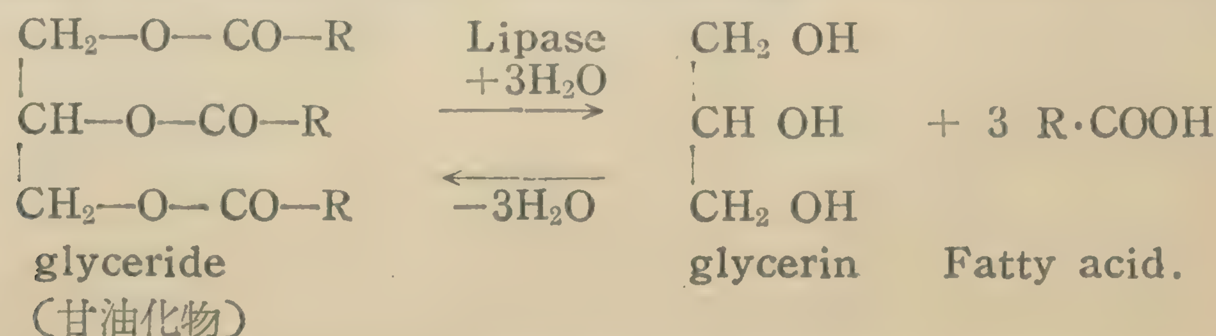
沒食子鞣質 (Gallo-tannin) 水解後產生沒食子酸 (Gallic acid) 及葡萄糖，並有鞣酸酶當催化劑，其反應如下：

$$\text{Gallo-Tannin} \xrightarrow[+HOH]{\text{Tannase}} \text{glucose} + \text{m-Digallic acid}$$
（五倍子酸）



(ii) **酯酶** (Lipases)：

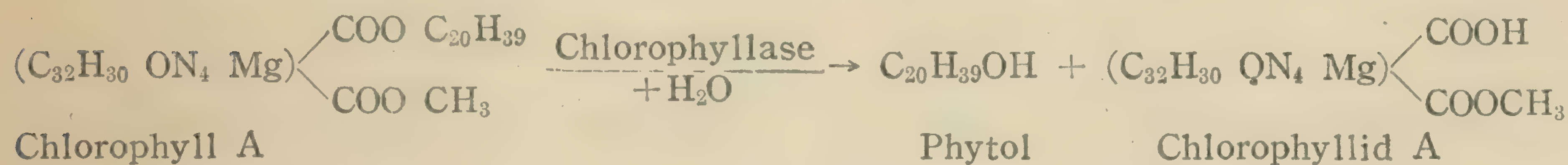
本類酶可分解脂肪 (Fats) 使生成脂肪酸 (Fatty acid)，其 pH 7–8 最適宜。



1) 〔宮道、嶋野：動植物成分 P. 324, (1955)〕

(iii)**葉綠素酶** (Chlorophyllase)：

此酶可促進葉綠素的水解而分解成植醇 (Phytol) 及 chlorophyllid，此反應是可逆的，pH 5.9 時最適宜；其中以葉綠素A最易水解：



(2) **醣酶** (Carbohydrases; Osidases)：

醣酶是促使醣類或醣苷水解及合成的一種催化劑，其因醣之類型而分成 α-型，β-型，環型三種特殊性。此酶廣佈於植物細胞內。

(i) **澱粉水解酶** (Amylase; Diastase)：

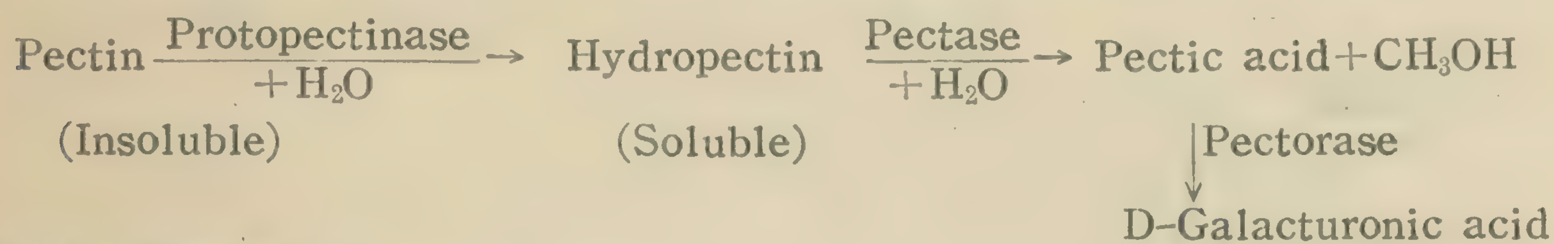
爲使澱粉水解而生成葡萄糖的酶。計有 α-amylase（存於麥芽，人唾液），β-amylase（麥、大豆、甘薯），isoamylase（啤酒酵母），γ-amylase 等。

(ii) **纖維素酶** (Cellulase)：

此酶能使纖維素 (Cellulose) 水解產生 β－葡萄糖 (β-glucose)。存於細菌、絲狀菌、及麴菌等。

(iii) **果膠酶** (Pectinase)：

爲使果膠質 (Pectin) 水解的酵素，存於果實、細菌及絲狀菌等細胞中。此酶包含：Pectosinase (Protopectinas), Pectase, 及 Pectorase 三種。

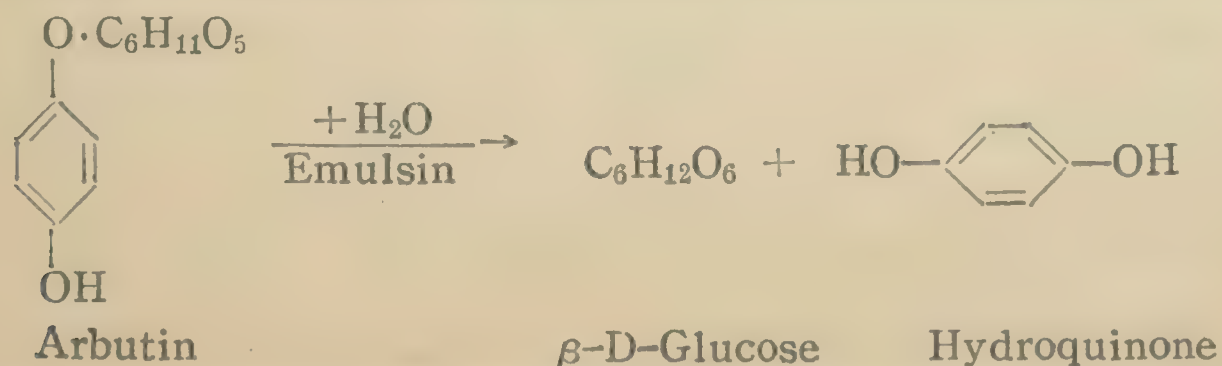


(iv) **玻璃醣炭基酸酶** (Hyaluronidase)：[1]

能使玻璃醣炭基酸 (Hyaluronic acid＝N－Acetyl－glucosamine ＋β－Glucuronic acid 的化合體）水解而產生低分子醣衍化物之酵素也。見於動物的睪丸、脾、胎盤等。最近醫療上用於注射液上，以縮短藥物吸收的時間。



(v) **醣苷酶** (Glycosidase) 水解生成單醣及非醣部 (Aglycon) 的酵素也。包含：α-glucosidase, β-glucosidase, 海藻醣酶(Trehalase)，及核苷酸酶(Nucleosidase)等。例如熊果葉苷 (Arbutin) 經苦杏仁酶 (Emulsin，是屬 β-glucosidase) 水解後，則分解爲 β-D-glucose 及氫化苯醌 (Hydroquinone)。

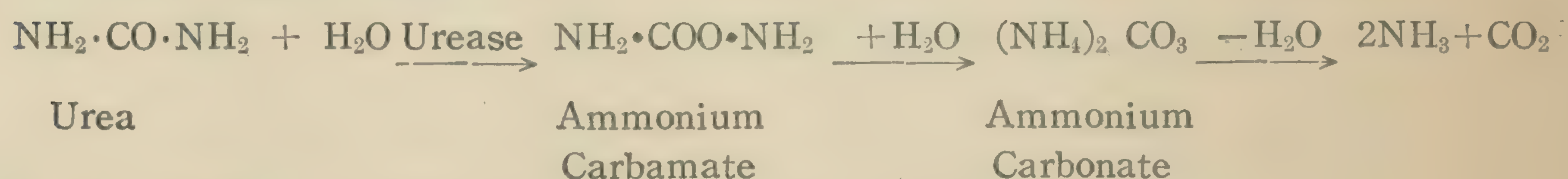


1) 〔綜說：藥學研究 23: 169-175, 212-222, (1951)〕

(3) **醯胺酶** (Amidases)：

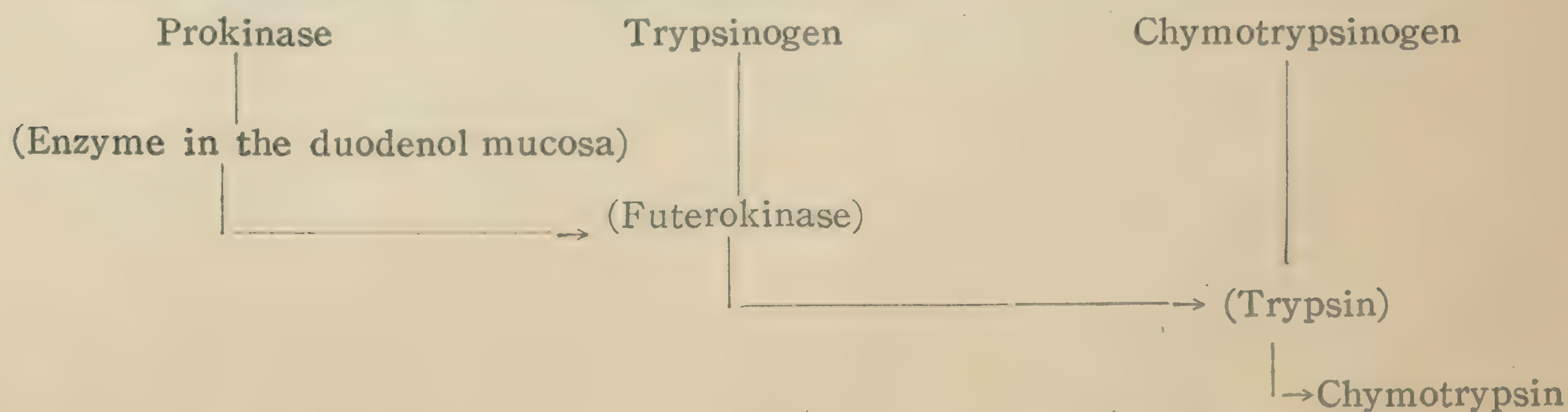
是一種特殊的水解酶，主司開裂非胜性碳一氮結合鍵 (non-peptide carbon-nitrogen linkage)，對基質 (Substrate) 有絕對的專一性。此類酶計有：尿素酶 (Urease)，天門冬醯胺酶 (Asparaginase)，丁氨二酸酶 (Aspartase)，麥醯胺酶 (Glutaminase)，精氨酸酶 (Arginase)，組氨酸酶 (Histidase)，及馬尿酸酶 (Hippuricase) 等。

例如，促使尿素 (urea) 水解產生 NH_3 及 CO_2 的酶即為尿素酶 (脲酶 Urease)，它呈結晶狀，又是證明酶為一種蛋白質的最早代表物 (Sumner 氏 1926)，脲酶最適宜的 pH 為 7，其作用機理為：



(4) **蛋白水解酶** (Proteolytic enzymes; Proteases)：[1]

凡是可水解或合成胜結合鍵 (Peptide bond, -NH-CO-) 的酶，稱為蛋白水解酶；它們的基質 (Substrate) 是各種的胜及蛋白質。其又可區分為：胜酶 (Peptidases) 及蛋白酶 (Proteinases)，前者水解胜鍵 (Peptide bond) 使在接近游離基 (Dissociate group-NH_2 及 -COOH) 斷裂胜鍵 (Peptide bond) 而形成游離的氨基酸 (Free amino acid)，後者水解蛋白質，使之開裂為許多小碎片，換言之，即斷裂「遠離」基質分子中游離基 (Dissociate group, -COOH 及 -NH_2) 的胜結合鍵 (-CO-NH- bonds)。蛋白水解酶可溶於水，不溶乙醇；蛋白酶在消化管中很安定。醫藥用蛋白酶 (Medicinal proteinases) 可分為二族：即消化性酶 (Digestive enzymes) 及激活性酶 (Activating enzymes)，前者計有 Trypsin, Pepsin, Peptidase, Ficin, Papain, 是由腺體所分泌，為不活化型 (Inactive Form)，否則該腺體早已自我消化 (Autodigestion) 了；當酶之先驅物到達作用位置時活性酶即致活之，使成激活型，以行消化；後者對基質顯示較低的專一性 (Speciffcity)，但作為不活性酶先驅物 (Inactive enzyme precursors) 的激活劑 (Activators) 時，則很具專一性。



又如，凝血酶元 (Prothrombin) 為不活化性，須經凝血活酶 (Thromboplastin，為一種激活劑 (Activator) 處理後才變為活性的凝血酶 (Activating thrombin)。胃蛋

1) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy P. 301-307, (1959)〕

白酶元 (Pepsinogen) 是腺體內不活化性的消化酶，須經胃酸的激活，才轉變爲致活性的胃蛋白酶 (Pepsin)。

蛋白酶是一種蛋白質，其本身不「自我消化」(Autodigestion)，但彼此可相互消化，所以胰蛋白酶作口服藥用時，必須包以腸衣 (Enteric coating) 以防止進入胃時被胃蛋白酶 (Pepsin) 所消化，如此才能順利進入小腸以發揮藥効。

〔分類〕：

(a) **胃蛋白酶** (Pepsin)：

於酸中呈活性，易爲鹼所破壞；可將蛋白質分解成蛋白腖 (Peptone)；存於動物的胃粘膜，食蟲植物 (Insectivorous plants)，此酶的結晶於1930年首由 Northrop 氏獲得。醫藥上用以治療胃液分泌缺乏症。

(b) **腸蛋白酶** (Erepsin)：

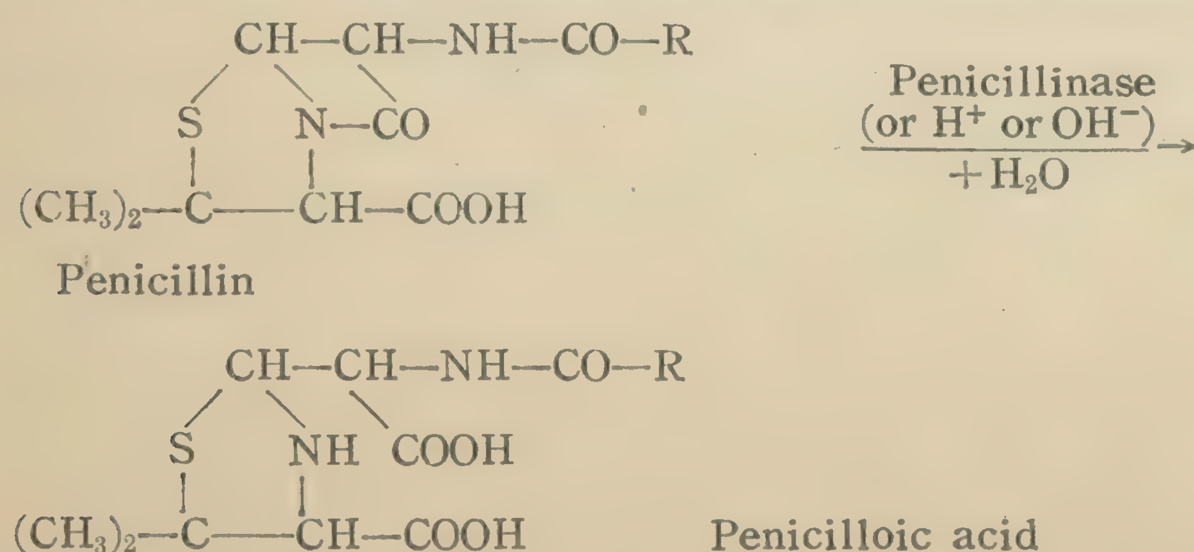
以酶存於動物的十二指腸粘膜 (Duodenal mucose)，酵母、菠蘿，及木瓜未熟果的乳汁中。例如，菠蘿 (*Ananas comosus* Mera.) 所分泌的菠蘿蛋白酶 (Bromelin) 及木瓜 (*Crica papaya* L.) 所分泌的木瓜酶 (Papain) 皆爲 erepsin 型的酵素。木瓜酶可消化腸內的蛔蟲 (Ascaris)。

(c) **胰蛋白酶** (Trypsin)：

存在於高等動物的胰臟，梨及菠蘿等。可使白質分解爲蛋白腖 (Peptone)；其結晶首爲 Northrop 氏分離而得 (1931年) 。它因可以消化壞死組識及血凝塊，所以可癒合化膿的傷口 (Suppurating wound)；但對生活的體素 (Living tissue) 則無效。

(d) **青黴素酶** (Penicilliase)：[1]

此酶在工業上的製法，是由 *Bacillus cereus* (*Bacillaceae*) 的培養中，加丙酮 (Acetone)，乙醇 (EtOH)，依沉澱法處理，分離而得，或加硫酸銨 (Amoninm sulfate) 入其水溶液，依分餾法 (Fraction distillation) 分離而得；並已獲得結晶。本酵素可裂開青黴素 (Penicillin) 構造式中四角-β-內酯胺環 (Four-membered β-lactone ring) 的 N-CO 結合，使變成無抗菌効力的產物 Penicilloic acid。此點乃證明了爲何許多革蘭氏陰性細菌對青黴素的作用無感受性的緣故。

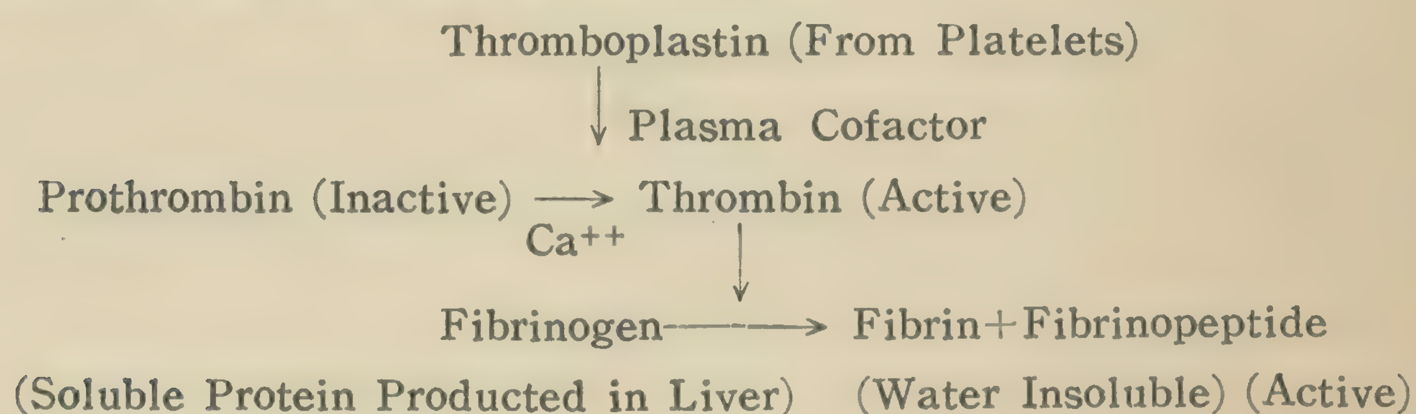


1) 〔松尾澤夫：酵素化學シンポジウム 5, 81, (1956); Ramstad: Modern Pharmacognosy 246, 307, (1959)〕。

青黴素酶 (Penicillinase) 作肌肉注射 (Intramuscular injection)，入血流中可以使青黴素 (Penicillin) 完全水解而生成 Penicilloic acid ，其効力可持續 3 ～ 7 日。Penicilloic acid 是非過敏性素 (Non-allergenic)，但並非所有由青黴素引起的變態反應 (Allergic reaction)，皆對此酶有良好反應。〔劑量〕: 10萬～100萬單位 (肌肉注射，IM)。〔1 單位＝使0.09μg 的 benzyl penicillin 在 1 分鐘內，(25°C，pH7.0)，失去活性的劑量。〕

(e) **凝血酶** (Thrombin):

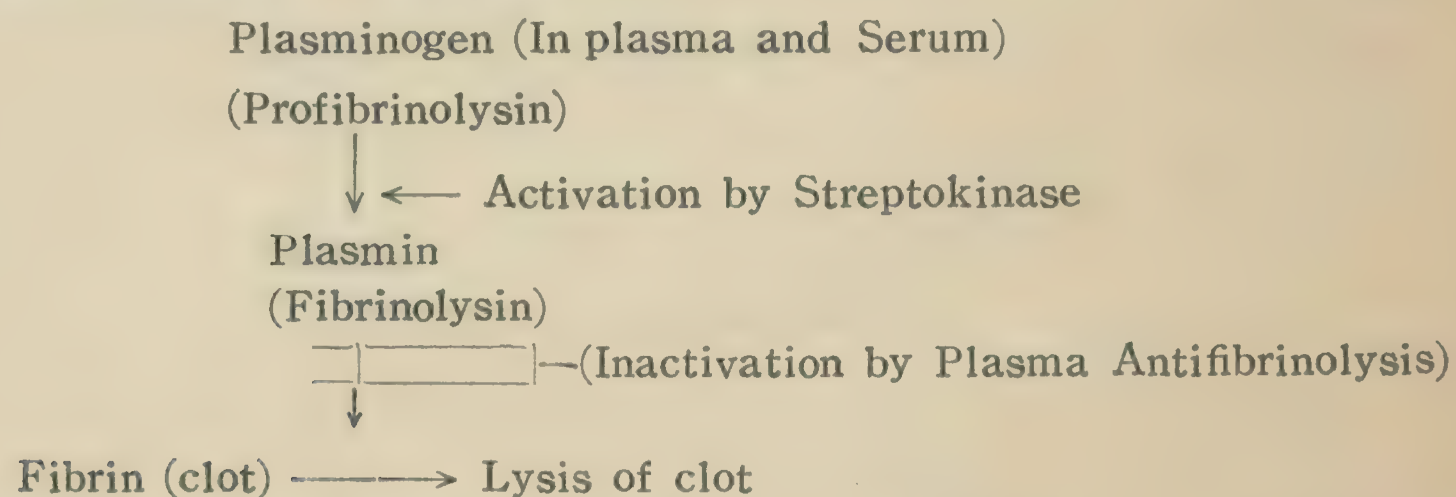
動物器官有特殊的機理以抑阻損傷血管繼續出血，卽凝血也。下述凝血的原理，基於血液成分中酵素變化的現象：



凝血酶的分子中含有醣類；在溶液中很不安定且不耐熱 (Thermolabile)，通常以乾燥狀態貯存之。外科上常用於局部止血，但切勿行靜脈注射，以免發生危險。

(f) **鏈球菌激酶** (Streptokinase):

此酶是一種激活劑 (Activator) ，可致活非活性的血漿蛋白原 (Plasminogen) 使變成活性的血漿蛋白 (Plasmin) ，可溶解血的凝塊。鏈球菌激酶在工業上製法，是由 Streptococcus pyogenes group A (Lactobacteriaceae) 的培養液中分離而得。茲將凝血的溶解過程的機理簡述於下：



鏈球菌激酶在醫療上局部用以除去傷口的壞死體素 (Necrotic tissue) ，凝血塊及膿。但此酶是一種抗原性的物質 (Antigenic)，所以使用期不可超過 2 ～ 3 星期，以免體內產生抗體，而發生過敏性反應，危害性命。

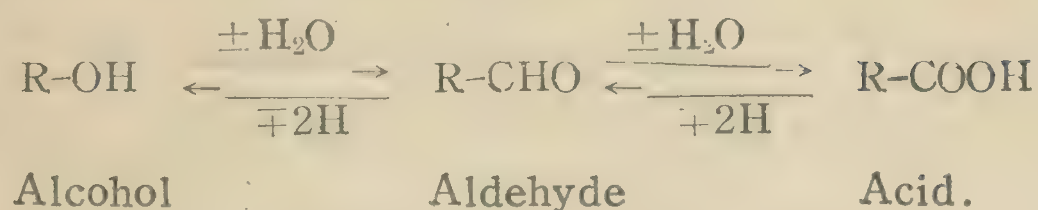
(3) 碳鏈酶 (Desmolases):[1]

碳鏈酶可使 C－C 鍵斷裂或以其他方式(如氧化還原、發酵)使基質 (Substrate) 改變性質。

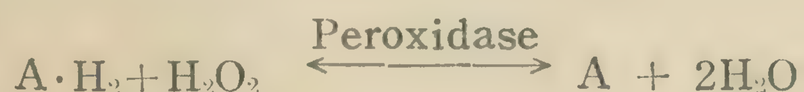
(1) **氫激酶** (Hydrokinase):

1) 〔Ramstad: Modern Pharmacognosy P. 384, (1959;) 宮道、嶋野：動植物成分 P. 339, (1955)〕。

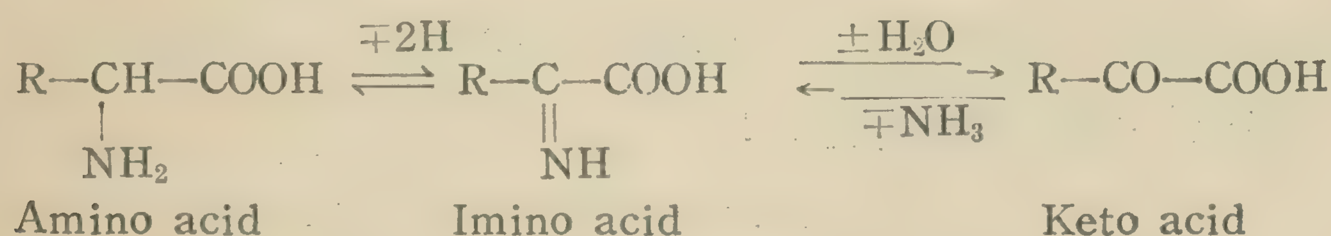
(a) **氧化酶** (Oxidase)：可促進下述的反應：



(b) **過氧化酶** (Peroxidase)：

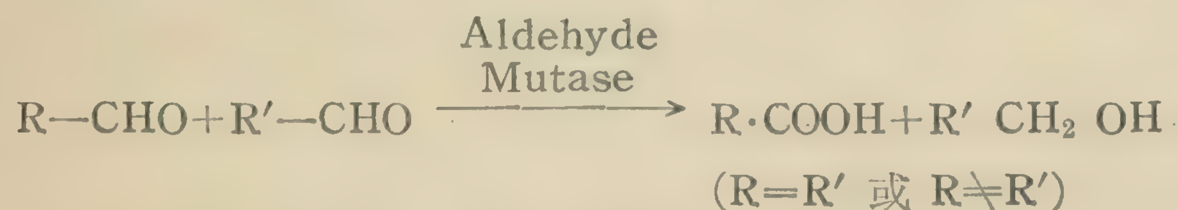


(c) **去氫酶** (Dehydrogenase)：



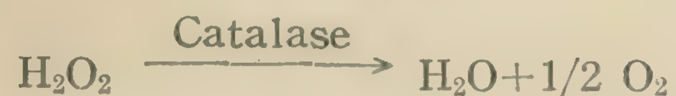
(d) **變位酶** (Mutase)：

此酶可使參與反應的一分子醛氧化成酸，使另一分子醛還原成醇：

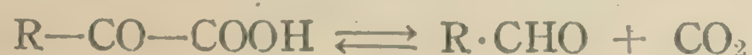


(2) **碳鏈斷裂作用的補助酶** (Auxiliary enzyme fordesmolysis)：

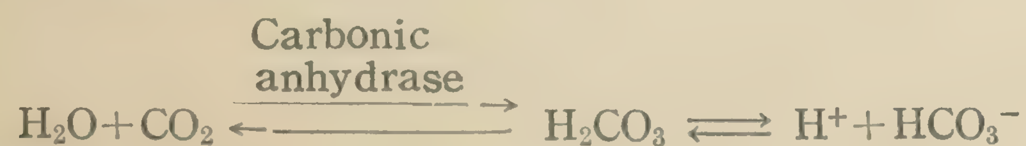
(a) **觸酶** (Catalase)：見於動物體與植物體，它和過氧化氫(Hydrogen peroxide, H_2O_2)接觸立即可使之分解成水及氧：



(b) **碳化酶** (Carboxylase)：此酶是一種輔助酶，具催化性質，可使 $\alpha-$ 酮酸 (α-keto acid) 分解爲醛類 (R-CHO) 及二氧化碳 (CO_2)：(此反應是可通的的)；

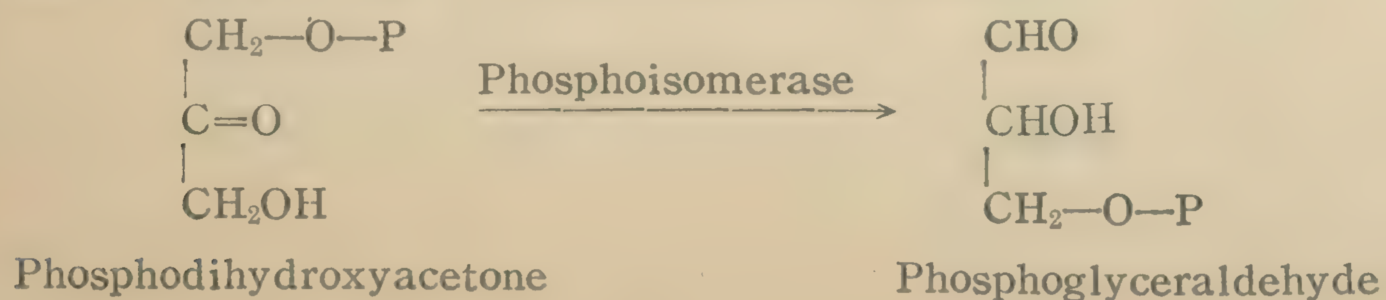


(c) **碳酐酶** (Carbo anhydrase; Carbonic anhydrase)：主存於紅血球中，乃是進 CO_2 加 H_2O 生成 H_3CO_3，或可逆反應的酶。此酶對於陸棲脊椎動物肺臟內 CO_2 之交換，佔重要的地位。



(d) **磷酸異構酶** (Phosphoisomerase)：

乃促使基質變成異性物之酶也，可促使磷酸二羥丙酮 (Phosphodihydroxyacetone) 變成 3-磷酸甘油醛 (3-phosphoglyceraldehyde)：



第四十八章　抗　生　物　質[1]
Antibiotics

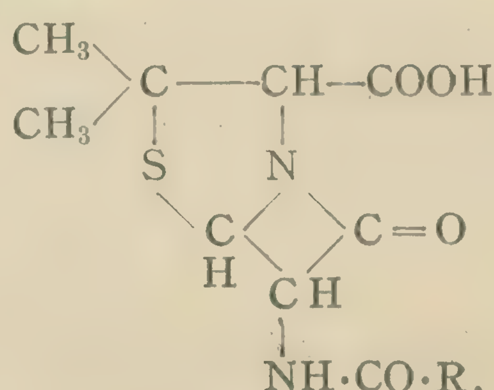
抗生物質是生物的代謝產物，在低濃度（0.1μg/ml）時可抑制或殺死微生物；動物及高等植物亦可產生抗生素，但目前醫療上所用者，主要來自細菌、黴菌，尤以放線菌（*Actinomycetes*）爲主。

微生物間之拮抗現象，早已被確認了；抗生素之應用於治療上，肇始於1929年 Fleming 氏由 ***Penicillium notatum*** 中得到一種物質可抑制 *Staphylococus aureus*（金黃色葡萄球菌）之發育，並命名爲青黴素（Penicillin）。以後即廣泛地研究，至目前已約有一千種抗生素之報告，但仍然續有新抗生素的發現。抗生素的化學構造都很特異，各色各樣皆有，打破了昔日植物成分的傳統化學構造式觀念。微生物能够分泌特殊成分殺滅異物以保護己身，它這種生活方式與高等植物靠機械性防禦組織生活者迥然相異。其中亦有抗腫瘍性的物質。玆將常見抗生素的化合物名、生產菌名、構造式以及應用等略記於下：

1.　糸狀菌產生的物質
Substances Producted by Aspergillus

(1)　青黴素 Penicillin：[2]

由 *Penicillium notatum*, *P. chrysogenum*（*Moniliaceae*）分離而得，各種青黴素皆係單羧酸類，略溶於水，在水溶液中極不穩定；可溶於 $CHCl_3$, Alcohol, Acetone, Ether, 略溶於芳香烴類；不溶於脂肪烴類。



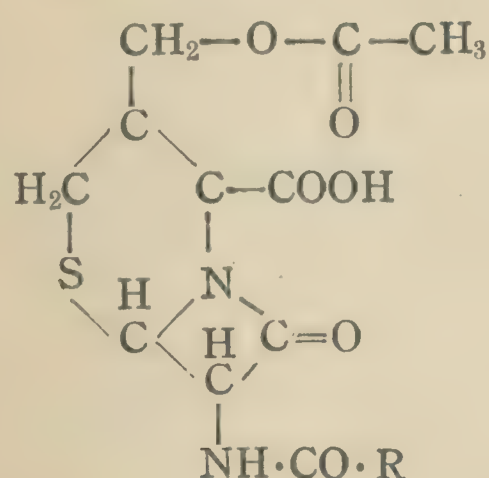
Penicillin:
G：($R = -CH_2-C_6H_5$)
X：($R = -p-CH_2 \cdot C_6H_4OH$)
F：($R = -CH_2CH=CHCH_2CH_3$)
K：〔$R = -(CH_2)_6 \cdot CH_3$〕
O：($R = -CH_2 \cdot S \cdot CH_2CH=CH_2$)
V：($R = -CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$)

青黴素對螺旋體、淋病雙球菌、腦膜炎雙球菌、鏈球菌、葡萄球菌、肺炎双球菌等所引起之疾病皆有療效。

(2)　Cephalosporin N[3]

1）〔NND (New & Nonofficial Drugs) 1958, 66～122; 立岡："最新之化學和應用（槇書店）第 10集，17 (1958)；VII日本藥局方 I 部解說書（廣川書店），D-15 (1961)〕
2）〔住友：抗生物質（上），212～213,（1961）; Weis: Antibiotics & Chemotherapy, 1957, 7. 374,〕
3）〔Abraham; Na. 176, 551 (1955)〕

1945, Brotzu 氏由 *Cephalosporium mold* 分離而得。其基本構造式之核為 7-Amino-cephalosporanic acid，與青黴素之核：6-Aminopenicillanic acid 很相似。分子量約420，易溶於水且安定。對革蘭氏陰性菌 (Enterococci Pseudomonas sp. Aerobacter 及 Proteus) 有效，對少部分革蘭氏陽性菌有效。

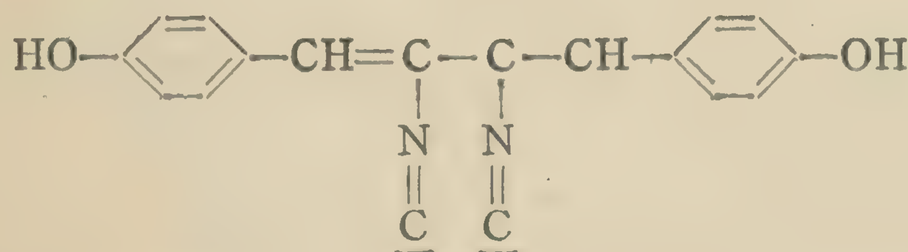


Cephalosporin N:



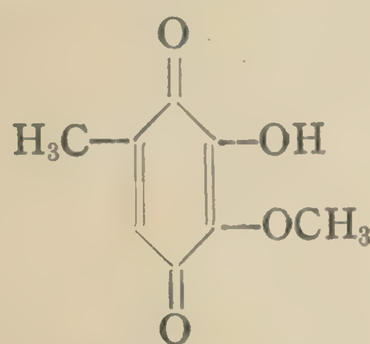
(3) **黃黴素 Xanthocillin** [1]

$C_{18}H_{12}O_2N_2$；由 *Penicillium notatum* 分離而得；對細菌性植物病原體，酵母之發育有抑制作用。

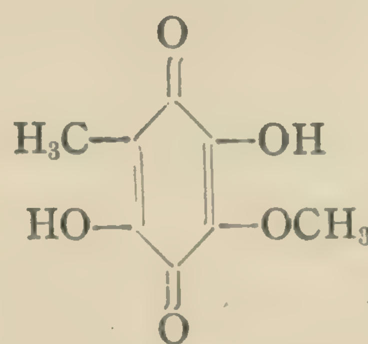


(4) **烟色麴菌素 Fumigatin** (Fumigacin): [2]

$C_8H_8O_4$；褐色針～板晶，mp. 116°，自 *Aspergillus fumigatus* 培養基中分離而得。難溶於水，石油醚，易溶於丙酮、乙醚、苯、氯仿、醋酸乙酯 (AcOEt.)，酒精。對 *Staph. aureus, Cholerc vibros* 有强力的抗菌性。



Fumigatin



Spinulosin

(5) **刺麴菌素 Spinulosin:** [3]

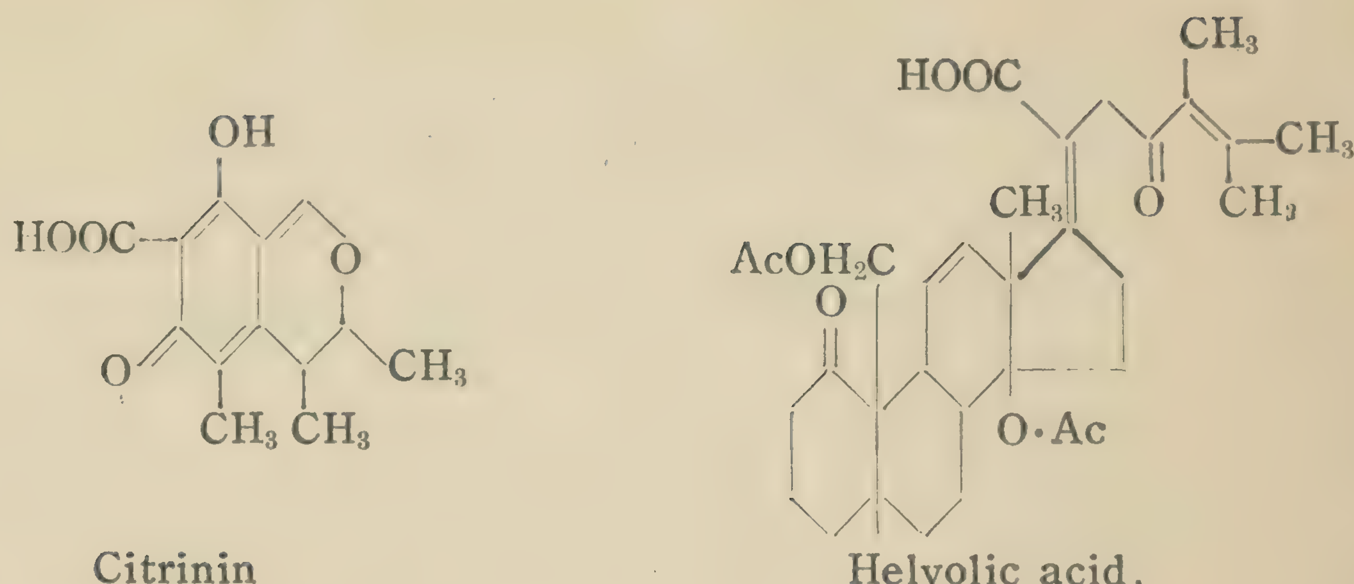
$C_8H_8O_5$，暗紫色結晶，mp. 201°，為 *Penicillium spinulosum, A. Fumigatus* 的代謝產物；抗菌性較 Fumigatin 為弱。

(6) **橘黴素 Citrinin:** [4]

$C_{13}H_{14}O_5$，mp. 179°，為 *P. citrinum* 之代謝產物。不溶於冷水，甚易溶於氯仿或醋酮等

1) 〔Hagedorn: Pharmazie **11**, 409 (1956); **12** 567 (1957)〕
2) 〔Anslow, Raistrick: Bio. J. **32** 687 (1938)〕
3) 〔Anslow· Raistrick: Bio. J. **32**, 2288 (1938)〕
4) 〔Timonin: Science **96**, 494 (1942); Brown; Nature **162**, 72 (1948); **163**, 94 (1949)〕

有機溶劑內。



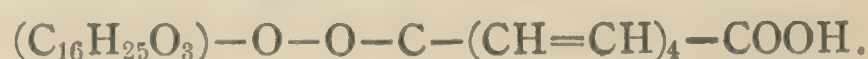
Citrinin　　Helvolic acid.

(7) 馬鞍菌酸 Helvolic acid: [1]

$C_{32}H_{42}O_8$，由 *Aspergillus fumigatus* 分離而得，可溶於 $CHCl_3$·Acetone, Benzene, Pyridine, Ether.

(8) 烟色麴菌酸 Fumigillin: [2]

來自 *A. fumigatus*，有抗阿米巴原蟲的作用。



$(C_{16}H_{25}O_3)-O-O-C-(CH=CH)_4-COOH.$

(9) 膠毒素 Gliotoxin: [3]

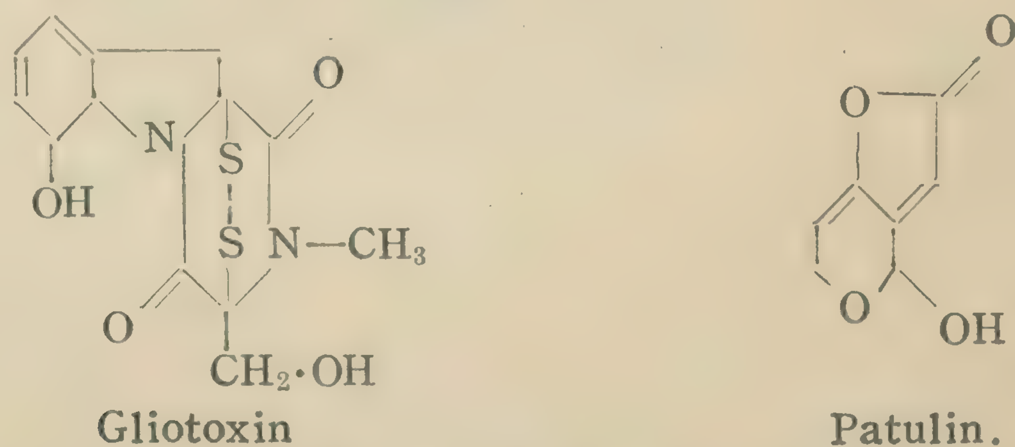
$C_{13}H_{14}O_4N_2S_2$，mp. 221°；自 *A. fumigatus, Trichoderma viride* 和 *Gliocladium fimbriatum* 等分離而得。毒性相當强，LD_{50} ：45～65mg/kg.；可溶於丙酮、氯仿，但難溶於冷乙醇、苯，略溶於水；$[\alpha]_D^{19}$ −239° ($CHCl_3$)。對革蘭氏陽性細菌的抗菌作用較陰性者爲强。

(10) 散黴素 Patulin: [4]

$C_7H_6O_4$，mp. 111°，自 *A. clavatus, Penicillium patuleum* 分離而得。對革蘭氏陽性、陰性細菌均有抗菌作用，但毒性相當强。

(11) Diatretin II (Nudic Acid): [5]

自 *Clitocybe diatreta, Tricholonia nudum;* mp. 不定；198°時會爆炸。略溶於熱水，可溶於一般溶劑；易溶於 NaOH, Na_2CO_3 溶液。

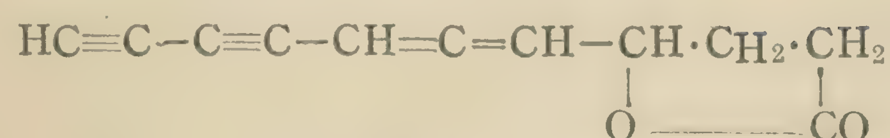


Gliotoxin　　Patulin.

1) 〔Burton: Bio·J. **62**, 171 (1956); Cram: JACS **78**, 5275 (1956); JOC **21**, 1180 (1956)〕.
2) 〔Schenck: JACS **77**, 5606. 5610 (1955); **78**, 4675 (1956)〕.
3) 〔Bruce, Dutcher: JACS, **65**, 2005 (1943); **66**, 501, 614, 617, 619, (1944); **67**, 1736 (1945); Bell, etc.: **80**, 1001 (1958)〕
4) 〔Birkinshaw: Lancet **245**, 625 (1943); Brikinshaw: *loc. cit.*; Woodwarrd: JACS, **71**, 758 (1949)〕
5) 〔Anchel: Sc. **121**, 607 (1955); Heatley: Na. **179**, 1078 (1957)〕.

(12) Nemotin: [1]

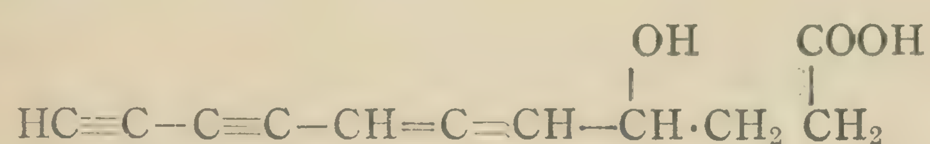
$C_{11}H_8O_2$，mol. wt. 172.12，$[\alpha]_D^{17}$ +380° (H_2O)。



來自 *Poria tenuis* 及 *P. corticola*，難溶於水，易溶於有機溶劑。

(13) Nemotinic Acid: [2]

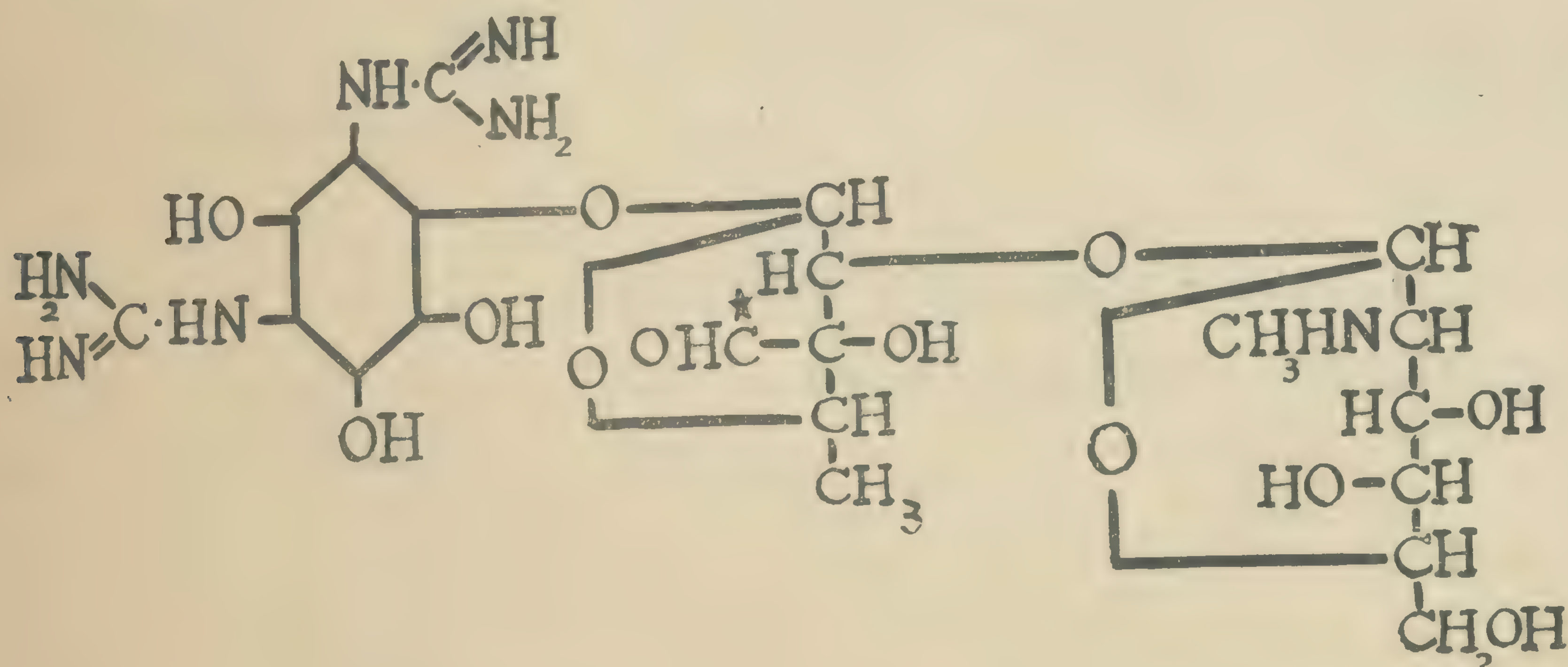
爲 Nemotin 開環型的羥酸。



2. 放線菌產生的物質
Substances Producted by Actinomyces

(1) 鏈黴素 Streptomycin: [3]

(*Meso*-1,3-diguanido-2,4,5,6-tetrahydroxycyclohexane-streptobiosamide),$C_{21}H_{39}O_{12}N_7$，分子量爲581.58，由 *Streptomyces griseus* 分離而得；有抗結核菌，leprosy, granuloma inguinale 等作用。其構造式中 Aglycon 乃是 Inositol (肌醇) 的 *meso*− 位上 2 個 −OH 被 guanidine 所取代而成的；至於 Streptobiosamide 是由 *N*-Methyl-glucosamine 與 Streptose 結合而成之二醣類。



Streptomycin

Streptomycin salts 易溶於水，但幾不溶於乙醇、氯仿及乙醚。

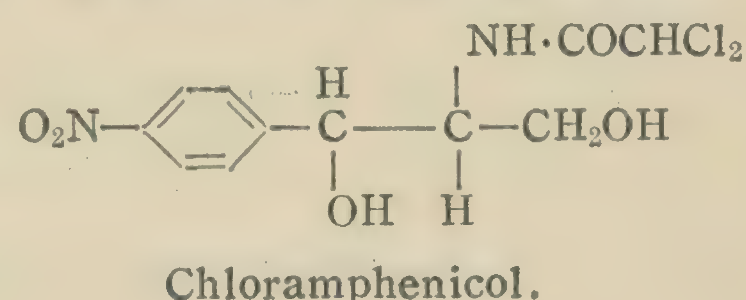
☆ 二氫鏈黴素 (Dihydrostreptomycin; DST); [4]

1) [Bu' Lock: JCS **1955**, 4270; **1956**, 3767]
2) [同上]
3) [Bartels, Kleiman: Chem. Eng. Progress. **51**, no. 8, 49~51 (Aug, 1958); Brink, Folkers; JACS **69**, 1234, (1947); Waksman: Antibictics and Chemotherapy **3**, 333 (1953)]
4) [中澤：農化 **32**, 321 (1958); 立岡: Ph. B. **5**, 343 (1957)]

乃鏈黴素構造式中記有★號 $-CHO$ 還原爲 $-CH_2OH$ 而成。亦可自 *Streptomyces humidus* 分離而得。此溶液有旋光性，$[\alpha]_D^{25}$ $-94.5°$ (c=1)；此醣類易溶於水，但極難溶於乙醇、氯仿或乙醚。用途與鏈黴素相同。

(2) 氯黴素 **Chloramphenicol** 〔Chloromycetin; L-(−)-Threo-1-(*p*-nitrophenyl)-2-dichloroacetamido-1,3-propanediol〕: [1]

$C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$，分子量爲323.14；無色針～板晶，mp. 153°，$[\alpha]_D^{27}$ $+18\ 6°$ (c=4.8 in EtOH)；$E^{1\%}_{1cm}$ 298 at 278mμ，由 *Str. venezuelae* 分離而得。易溶於甲醇、乙醇、丁醇、AcOEt, 丙酮；略溶於乙醚；不溶於苯、石油醚、植物油。是一種廣效抗生素，對易感受性革蘭氏陰性、陽性菌有抗菌作用，可以治療傷寒，細菌性赤痢、及螺旋體的感染。



Chloramphenicol.

(3) 四環黴素 **Tetracycline** (Achromycin, Tetracyn): [2]

(4-Dimethylamino-3,6,10,12,12α-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxo-1,4, 4α,5,5α,6,11, 12α-octahydro-2-naphthacene-carboxamide)；$C_{22}H_{24}N_2O_8$，$[\alpha]_D^{25}$ $-257.9°$ (c=1 in 0.1*N* HCl)；自 *Str. viridifaciens*，分離而得，或由 Chlorotetracycline 接觸還原而得。爲一種廣效抗生素 (Broad-spectrum Antibiotic)，對革蘭氏陽性、陰性細菌、立克次小體，一些濾過性病毒，原蟲類和寄生蟲皆有抗生作用。

☆ 金黴素 **Chlorotetracycline** (Aureomycin): [3]

$C_{22}H_{23}O_8N_2Cl$，1948年 Duggar 氏由 *Streptomyces aureofaciens* 分離而得；乃 Tetracycline 的 C_7 位有一個 Cl 者。作用與上者相同。

☆ 土黴素 **Terramycin** (Oxytetracycline) [4]

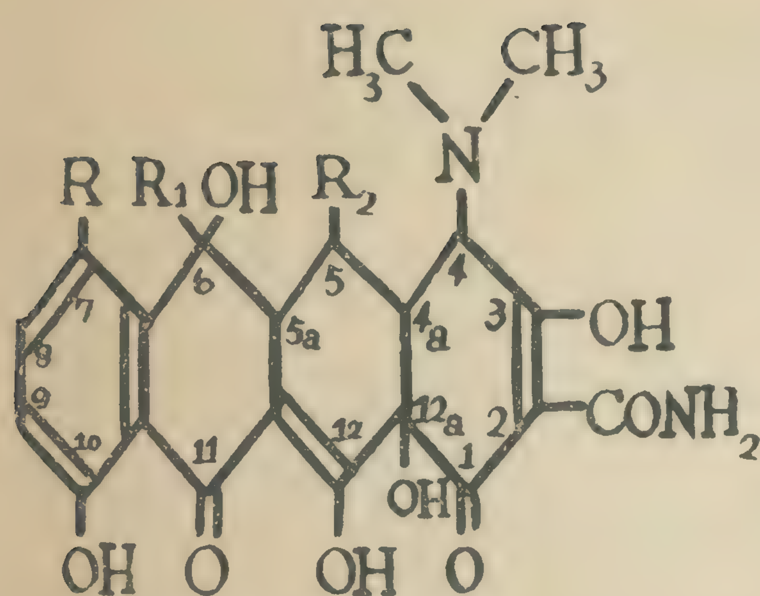
$C_{22}H_{24}O_9N_2 \cdot 2H_2O$，分子量爲496.46 自 *Streptomyces rimosus* 分離而得，無水物的 mp. 184.5～185.5° $[\alpha]_D^{25}$ $-196.6°$ (C=1 in 0.1*N* HCl)；易溶於水，可溶於甲醇、乙醇、但不溶於乙醚、氯仿。其構造式乃在 Tetracycline C_5 位加上 $-OH$ 卽得。作用同上。

☆ 立達黴素 **Ledermycin** (Demethylchlorotetracycline; Declomycin): [5]

$C_{21}H_{21}O_8N_2Cl$；自 *Str. aureofaciens* 之變種分離而得。其構造式乃在 Chlorotetracycline C_6 位失去一個 $-CH_3$ 而成。有苦味，易溶於水，可溶於醇類，難溶於 NaOH 與 Na_2CO_3；不溶於丙酮及氯仿。作用同上。

---

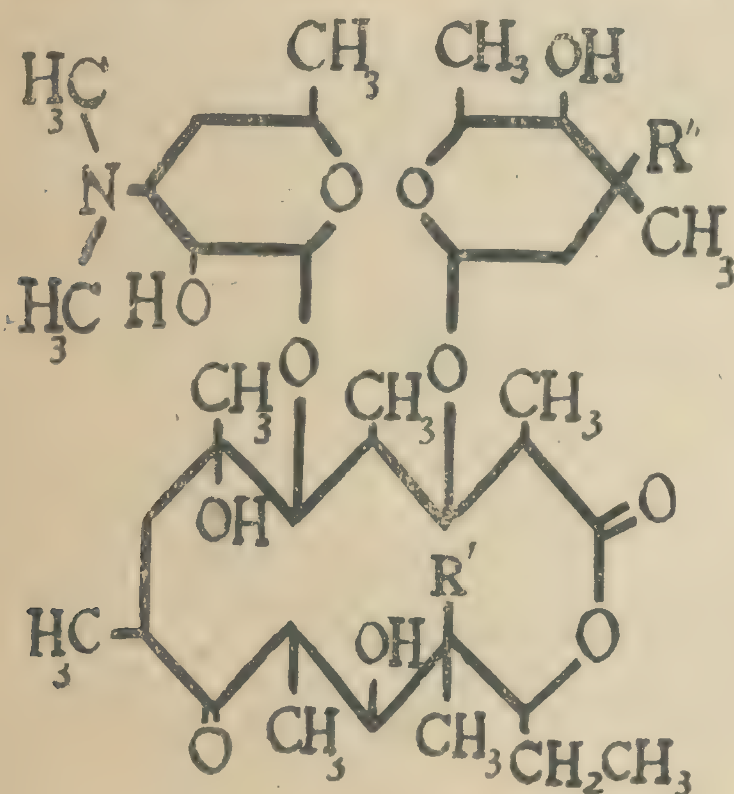
1) 〔Bartz; J. Biol. Chem. **172**, 445 (1948); Rebstock; Crooks: JACS **71**, 2458 (1949)〕
2) 〔Boothe et al.: JACS **75**., 4621 (1953); **81** 1006 (1959)〕
3) 〔C. R. Stephems: JACS **74**, 4976 (1952)〕
4) 〔Finlay et al.: Science **111**, 85 (1950); Hochstein: ibid. **74**, 3708 (1952)〕.
5) 〔Kunin, d M. Finland: New England. J. Med. **259**, 999—1005 (1958)〕.



	R	R1	R2
Tetracycline	−H	$-CH_3$	−H
Chlorotetracycline	−Cl	$-CH_3$	−H
Oxytetracycline	−H	$-CH_3$	−OH
Demethylchlorophene	−Cl	−H	−H

(4) **紅黴素 Erythromycine** (Ilotycin, Erythrocin): [1]

$C_{37}H_{67}NO_{13}$，分子量爲733.92；自 *Str. erythreus* 中分離而得。其分子含有一個 Amino-sugar, desosamine，及 Nitrogen-free sugar, Cladinose；其 Aglycon portion 稱爲 Erythronolide。mp. 135～140° ，$[\alpha]_D^{25}$ −78° (c=1.99 EtOH) ，本身爲鹼性化合物易與酸結合形成鹽。易溶於酒精、丙酮、氯仿、醋酸乙酯、Acetonitrile（醋醯氰）；可溶於氯乙烯、醋酸戊酯。對革蘭氏陽性細菌，尤對 Penicillin-resistant staphylococci 有抗菌作用；可用以治療性病 (Venereal disease) 及腸阿米巴病 (Intestinal Amebasis)。紅黴素可分 A、B、C 三種。



Erythromycin

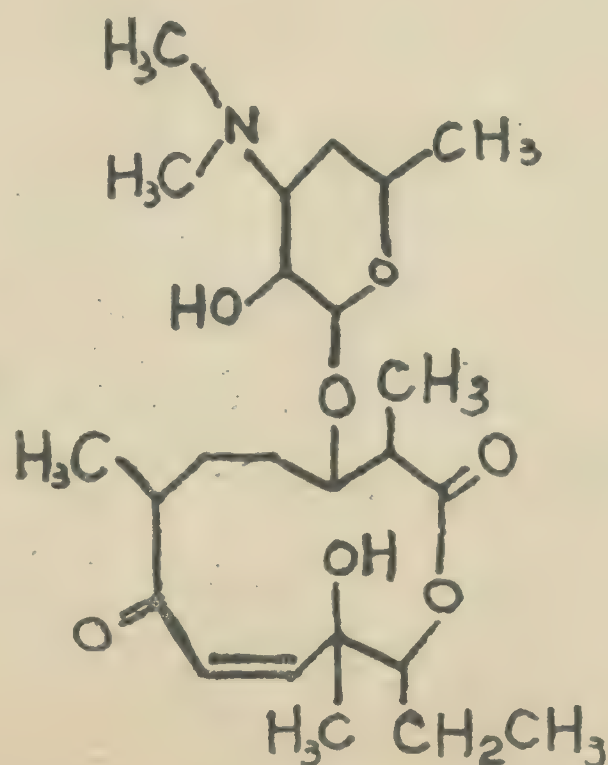
A: R′=OH, R″=$-OCH_3$

B: R′=H, R″=$-OCH_3$

C: R′=R″=OH

(5) **甲基黴素 Methymycin:** [2]

$C_{25}H_{43}NO_7$，分子量469.60；mp. 195.5～197°；$[\alpha]_D^{22}$ +61° (c=0.7 in MeOH)；不溶於水、己烷，可溶於甲醇、丙酮、氯仿、乙醚及乙醇。自 *Str.* M-2140 分離而得。作用同上。



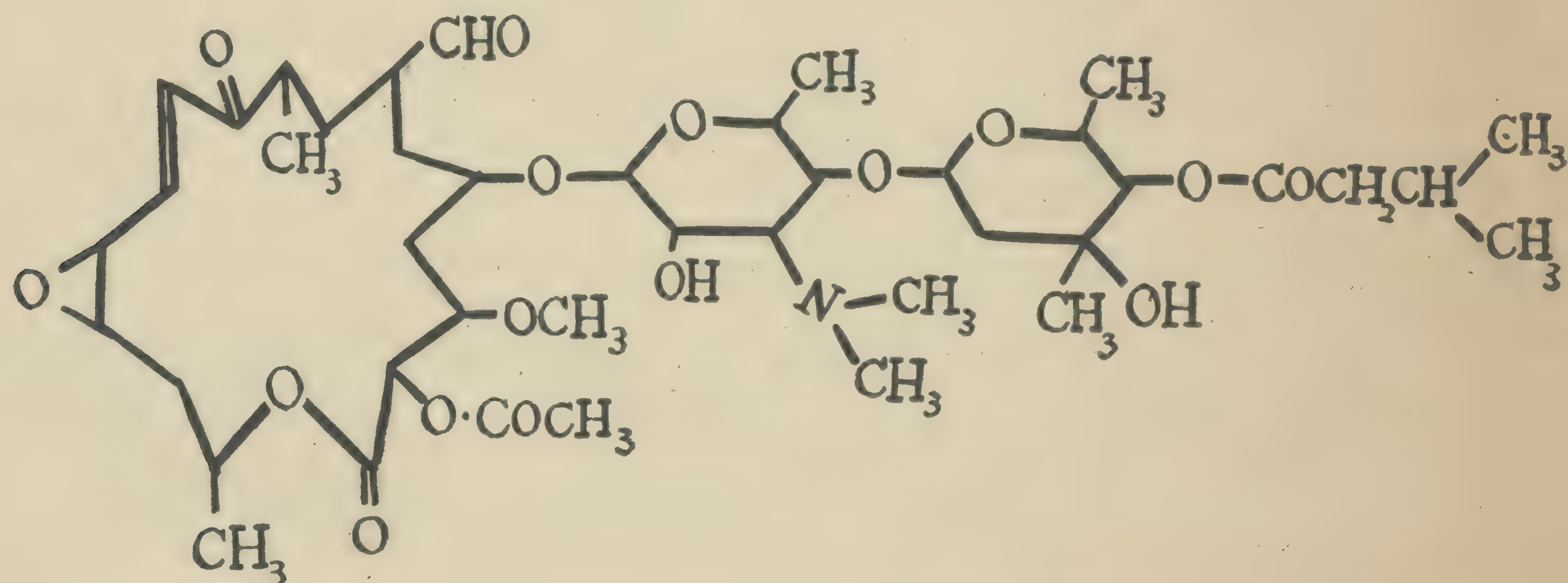
Methymycin

1) 〔Meguire et al.: Antibiotics & Chemotherapy **2**, 287 (1952); Flym et al.: JACS **76**, 3121 (1954); Wiley et al.: ibid. **79**, 6062 (1957)〕

2) 〔Djarassi: JACS **78**, 1729, 1733, 2907, 6390 (1956)〕

(6) **碳黴素 Carbomycin** (Magnamycin; M-4209): [1]

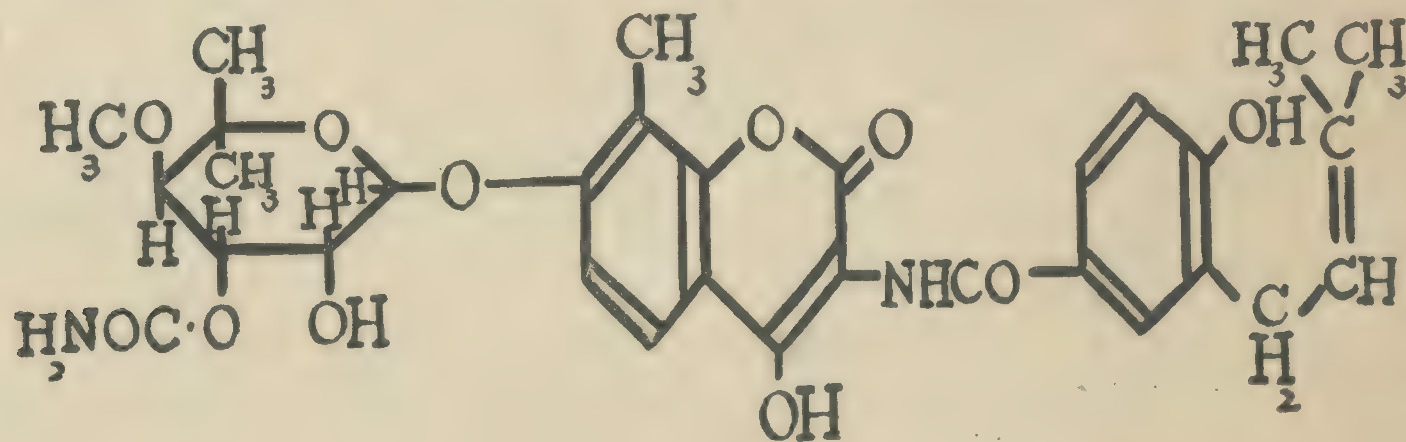
$C_{42}H_{67}NO_{16}$；分子量爲841.97；mp. 214°，$[\alpha]_D^{25}$ −58.6°(c=1, $CHCl_3$)；難溶於水、環己烷、石油醚、CS_2；可溶於甲醇、乙醇、苯、丙酮、醋酸乙酯及吡啶。對革蘭氏陽性及陰性細菌，一些立克次小體，及 Psittacosis Virus (鸚鵡病濾過性病毒) 均有抗生作用，但很少應用。



Carbomycin

(7) **諾佛黴素 Novobiocin** (Cathomycin; Albiocin): [2]

$C_{31}H_{36}N_2O_{11}$，分子量爲612.65，自 *Streptomyces spheroides, Str. nireus* 中分離而得。mp. 152°～156°C (decomp.)，$[\alpha]_D^{24}$ −63.0° (c=1，EtOH)；不溶於酸性溶液，可溶於丙酮，醋酸乙酯、吡啶，對金黃色葡萄球菌，變形桿菌 (*Proteus vugaris*) 有抗菌作用。



Novobiocin

(8) **阿密黴素 Amicetin** (Plicacetin): [3]

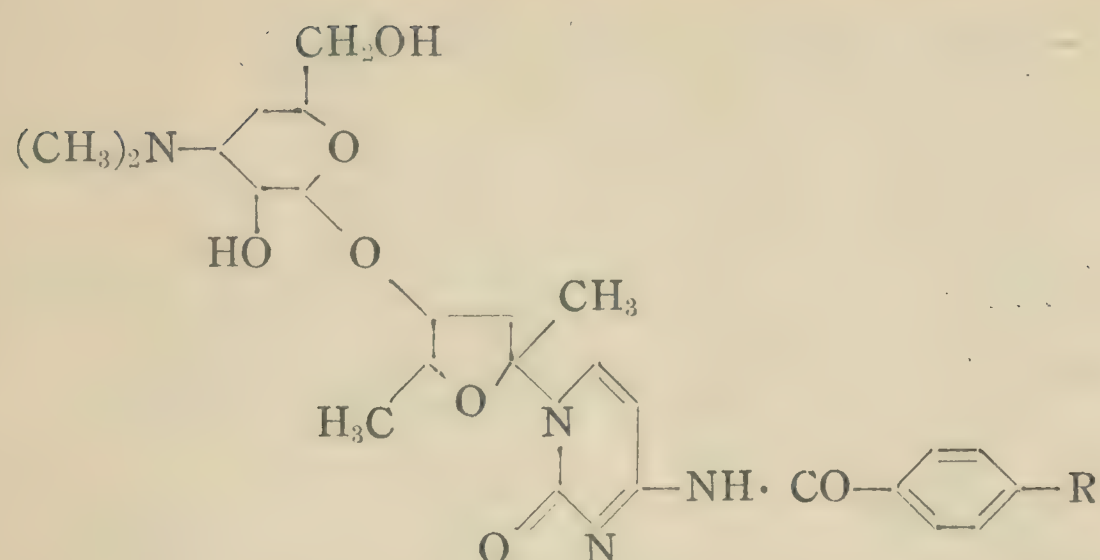
A: $C_{29}H_{12}N_6O_9$；分子量爲618.67；mp. 160°～165°C；$[\alpha]_D^{24}$ +116.5° (c=0.5 in 0.1N HCl): 僅微溶於普通有機溶劑，自 *Str. plicatus* 分離出。可治療結核病及急性白血病。

---

1) [Woodward: Agw. Ch. **69**, 50 (1957); Tanner et al.: Antibiotics & Chemotherapy **2**, 441 (1952)]

2) [Kaczka et al.: JACS **77**, 6404 (1955); Hocksema et al.: ibid. 6710; Antibiotics & Chemotherapy **6**, 143 (1956); Shunk et al.: JACS **78**, 1770 (1956)].

3) [Stevens: JACS **78**; 6212 (1956); Haskell: JACS **80**, 743, 747 (1958)]

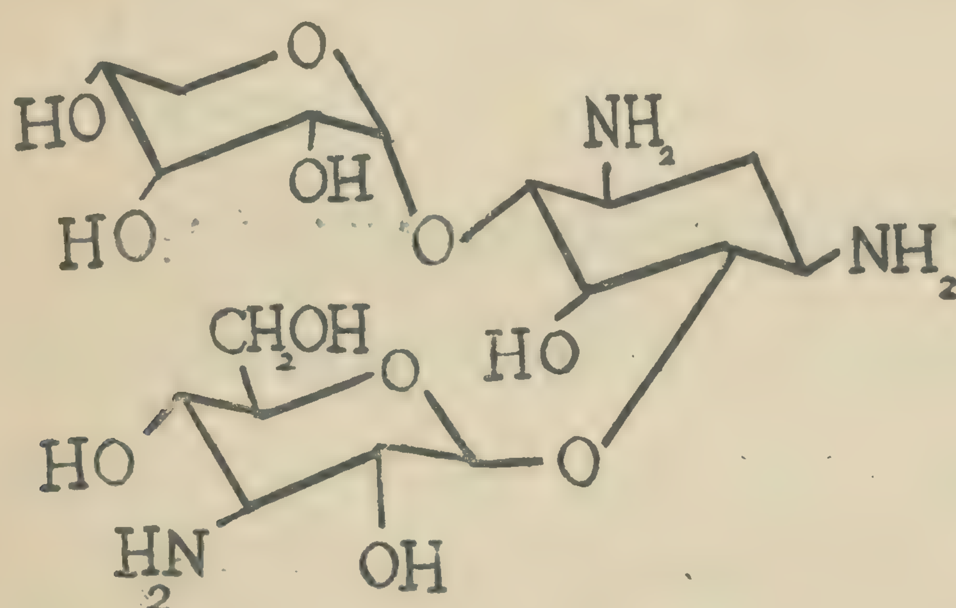


Amicetin A:　R=NH·CO·C (CH₃) (NH₂)CH₂OH

Amicetin B:　R=NH₂.

(9)　康納黴素 Kanamycin (Kantrex; Cantrex):[1]

$C_{18}H_{36}N_4O_{11}$；分子量484.50；係由一種放線菌 *Str. kanamyceticus* 培養液中所分離出來的鹼性抗生素。其硫酸鹽係白色結晶，易溶於水，難溶於有機溶劑。爲一種廣效抗生素，對許多革蘭氏陽性、陰性菌及耐酸菌 (Acid-fast organisms) 皆有抗菌作用，可治療結核病、性病。



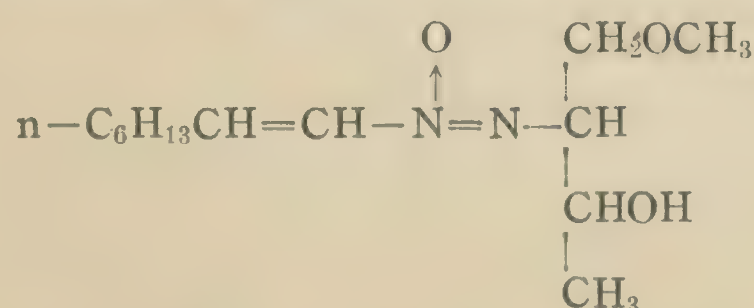
Kanamycin

或 $C_6H_{11}O_3N—O—C_6H_{13}O_2N_2—O—C_6H_{12}O_4N$

(3-Aminohexose =Kanosamine)　(Desoxy- streptamine)　(6-Aminohexose =6-deoxy-6-Amino-D-glucose)

(10)　優黴素 Elaiomycin:[2]

$C_{13}H_{26}N_2O_3$；分子量爲258.35；爲淡黃色油狀物，在空氣中安定；$[\alpha]_D^{26}$ + 38.4° (c=2.8, EtOH)；有抗結核菌性，但毒性强，臨床上罕用。取自於 *Str. gelaticus*。



(11)　環絲氨黴素 Cycloserine (Oxamycin; L-4-Amino-3-isoxazolidinone):[3]

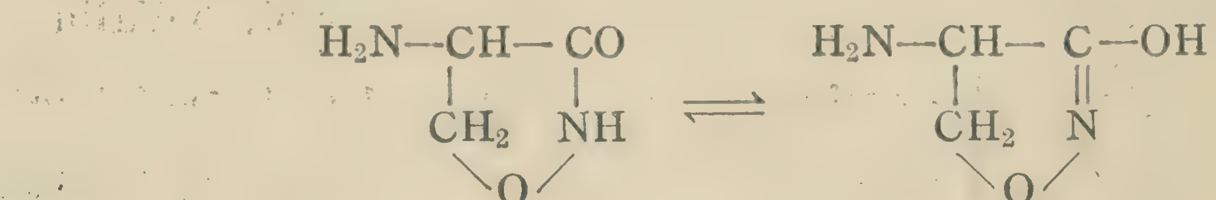
$C_3H_6O_2N_2$，mp.152°～156°C，本品係白色結晶，易溶於水，可溶於甲醇，不溶於其他有機溶

1)〔小川：J. Antib. A 10, 267 (1957); 11, 70, 72,, (1955); Cron et al.: JACS 80, (1958)〕

2)〔Stevens: JACS 78, 3229 (1956); 80, 6008 (1958)〕

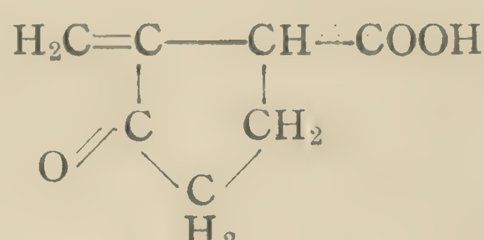
3)〔Stammer: JACS 79, 3236 (1957); Bartz: Ant. Ch. Th. 6, 100 (1956)〕

劑；其 D-isomer 才有抗菌性， L-isomer 則可抑制動物的中樞神經。自 *Str. orchidaceus*, *Str. garyphalus* 的培養液中用離子交換樹脂法分離而得。對結核桿菌有抑制作用，可治療由大腸菌、葡萄球菌引起的尿道傳染病。



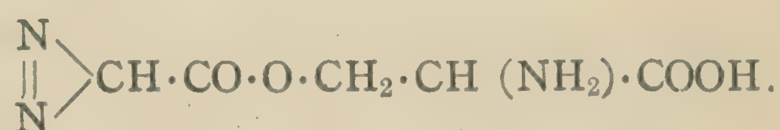
(12) 殺寇黴素 Sarkomycin (2-Methylene-3-oxo-cyclopentane-Carboxylic-acid):[1]

是一種抗腫瘍性物質，自 *Str. erythrochromogenes* 中分離而得；是油狀液體，可溶於水，甲醇、乙醇、醋酸乙酯；難溶於石油醚。



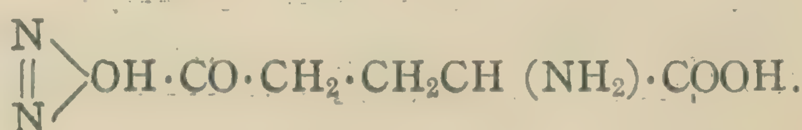
(13) 偶氮絲氨黴素 Azaserin:[2]

$C_5H_7N_3O_4$；146°～162°C（分解）；$[\alpha]_D^{27.5}$ −0.5° (c=8.46, H_2O)；易溶於水，微溶於甲醇、乙醇、丙酮；自 *Str. fragilis* 中分離而得。有抗腫瘍性。可與 6-Mercaptopurine ，倂用以治療急性白血病 (Acute leukemia)。



(24) DON (6-Diazo-5-oxo-L-norleucine):[3]

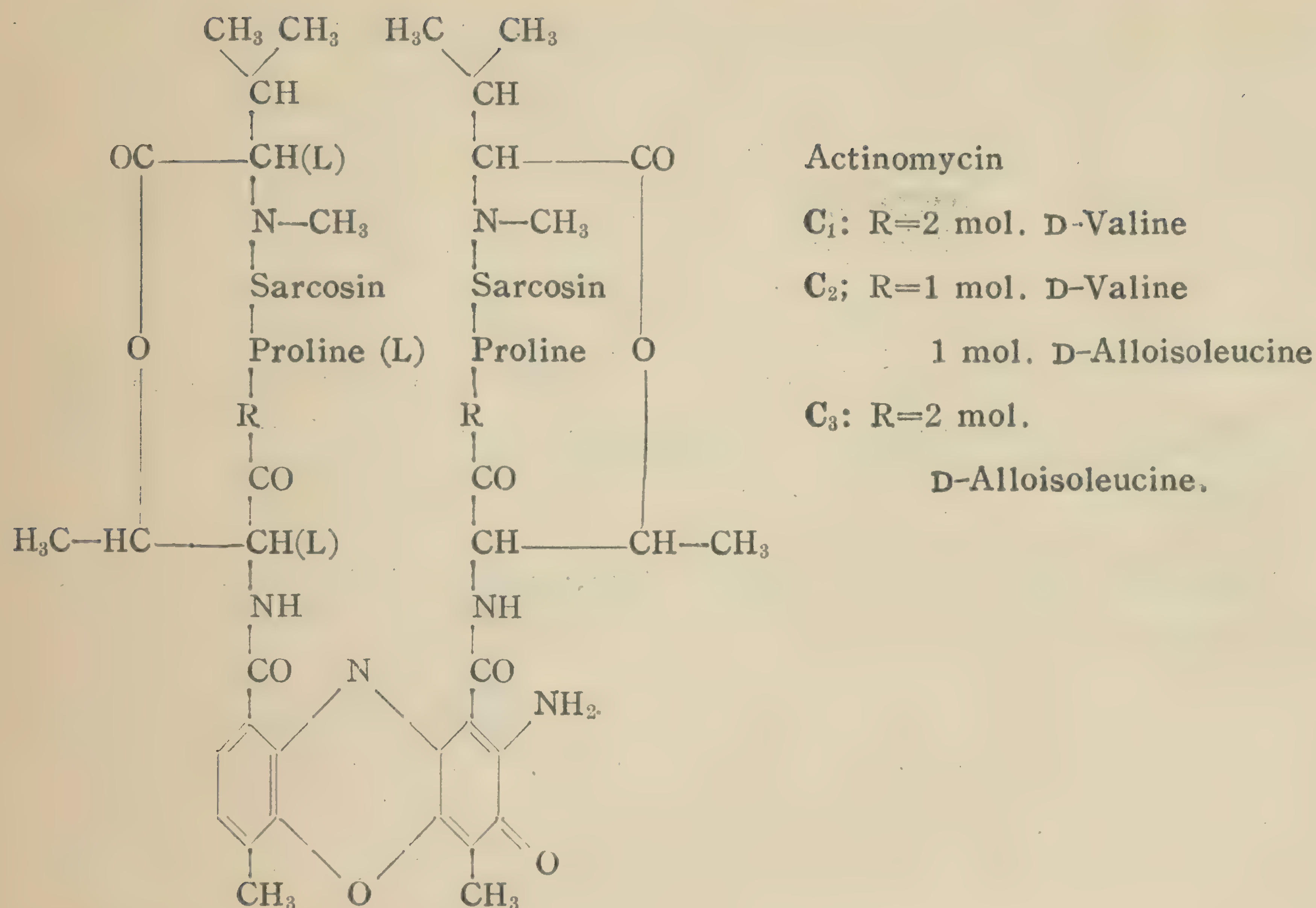
$C_6H_9N_3O_3$；mp. 145°（分解），分子量爲171.16，自 *Str. phaeochromogenus* 分離而得；$[\alpha]_D^{26}$ +21° (c=5.4, H_2O)；易溶於水，可溶於甲醇、乙醇、丙酮等水溶液；難溶於絕對酒精。與 6-Mercaptopurine 倂用以治療急性白血病。



(15) 放線菌素 C Actinomycin C (Sanamycin; HBF 386):[4]

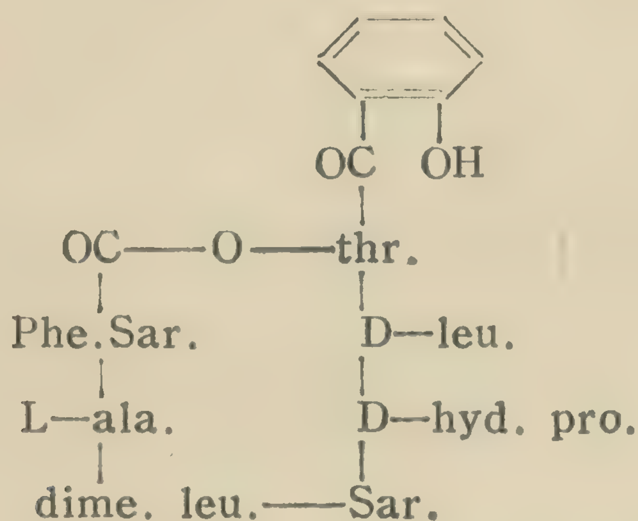
$C_{64}H_{90}N_{12}O_{16}$，分子量1283.52，係由 *Streptomyces chrysomallus* 中分離而得。mp. 235°（分解）；$[\alpha]_D^{17}$ −328° (c=0.5，EtOH)，易溶於丙酮，可溶於氯仿、苯、酒精、醋酸乙酯；難溶於水。有抗腫瘍性，可治療 Hodgkin 氏症，淋巴內瘤腫，神經母細胞瘤，網狀質細胞瘤。

1) 〔Umezawa: J. Antib. (Japan) **6** [A], 100 (1953); Maeda, Konodo.: ibid. **11** [A], 37 (1958)〕
2) 〔Bortz: Nature **173**, 42 (1954); Fusari: JACS, **76**, 2878, 2881, (1954); Moore: ibid. 2884.〕
3) 〔Ehrlich: Ant. Ch. th. **6**, 487 (1956); Dion, JACS **78**, 3075 (1956)〕.
4) 〔Brockmann: Angew. Chem. 68, 70 (1956)；川俣：化領 **16**, 822 (1962)〕



(16) **Etamycin** (Viridogrisein):[1]

$C_{44}H_{62}N_8O_{10}$；分子量863.00，是屬弱鹼性多胜；mp. 168～170°，$[\alpha]_D^{26}$ +62° (c=5, $CHCl_3$)；不溶於石油醚，可溶於氯仿，CCl_4，CS_2，醋酸乙酯。係由 *Str. griseus* 中分離而得。有抗腫瘍性。



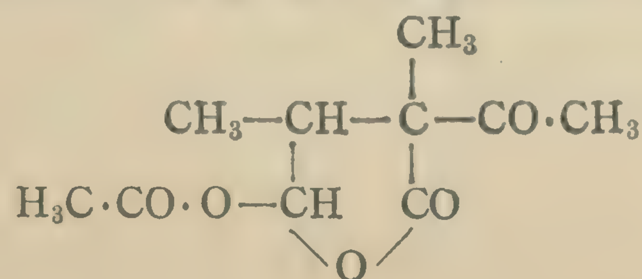
(17) 水黴素 **Aquamycin** (Cellocidin; Lenamycin):[2]

由 *Str. reticuli* var. *aqua* 中分離而得；有抗 Ehrlich 腫瘍性。



(18) 醋醯黴素 **Acetomycin**:[3]

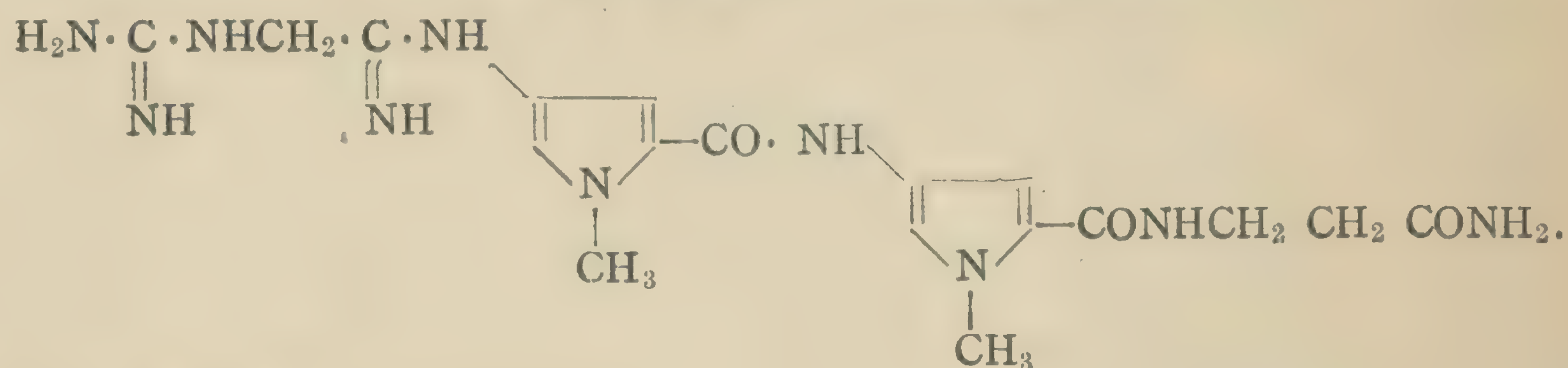
係由 *Str. ramulosus* sp. *nov.* 培養液中分離而得；有抗結核菌及原蟲性。



1) 〔Sheehen: JACS **79**, 3933 (1957); **80**, 3349 (1958); Heinemann: CA **49**, 10436 d. (1955)〕.
2) 〔關澤：J. Biochem. (Japan) **45**, 159 (1958)〕
3) 〔Ettlinger: H. **41**, 216, 220, (1958)〕

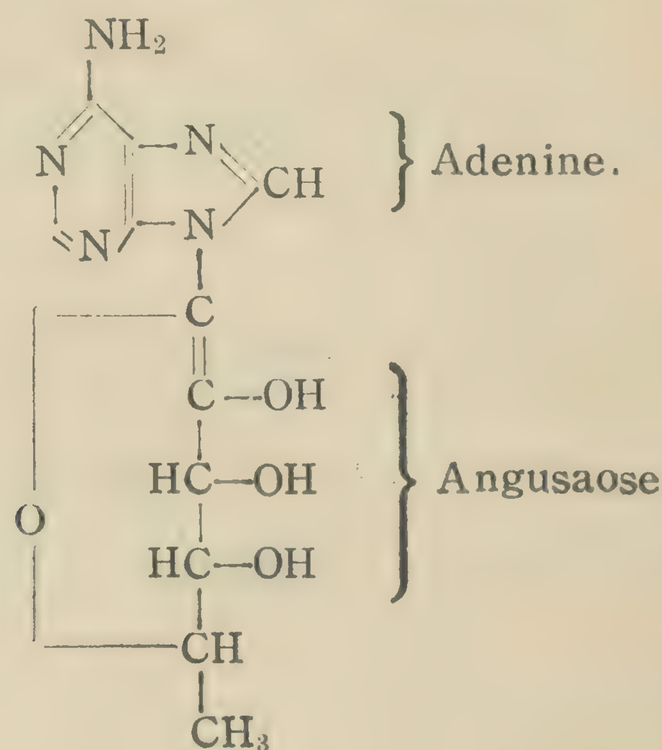
(19) Netropsin (Sinanomycin; Congocidine; T-1384): [1]

$C_{18}H_{26}N_{10}O_3$，分子量爲430.47；係由 *Str. netropsis* 培養中分離而得；其硫酸鹽的 mp. 224°～225°；可溶於水，但不溶於一般有機溶劑。有抗原蟲類性質。



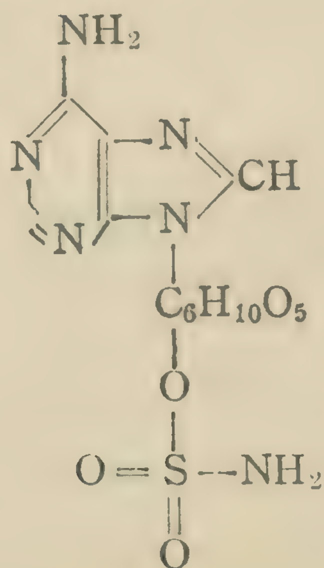
(20) 安古斯黴素 Angustmycin: [2]

係由 *Str. hygroscopicus* 培養液中分離而得，有抗原蟲性。



(21) 核苷黴素 Nucleocidin: [3]

$C_{11}H_{16}N_6O_8S$，分子量爲392.36；係自 *Str. calvus* 培養液中分離出；有抗原蟲性；本品是一種腺鹼配醣體 (Glycoside of Adenine)，其內 Sulfanic acid 與醣部結合而成酯類。

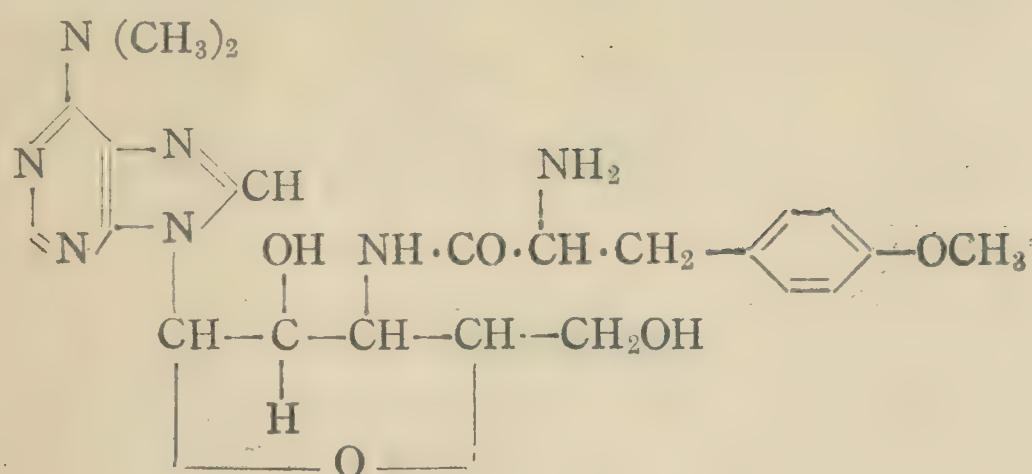


(22) 普洛黴素 Puromycin (Styromycin): [4]

$C_{22}H_{29}N_7O_5$；分子量471.51；mp. 175.5°～177°C；$[\alpha]_D^{25}$ -11(EtOH)；自 *Str. albo-niger*

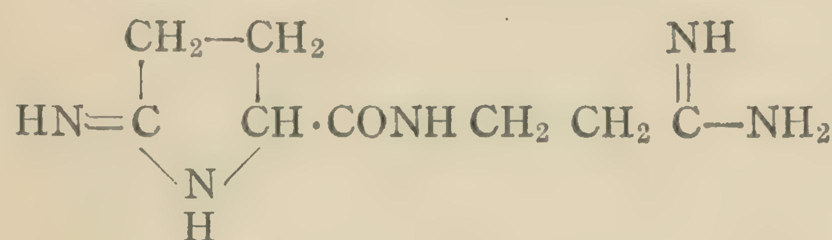
1) 〔Tamelen: JACS **78**, 2157 (1956)〕; Waller; JACS **79**, 1265 (1757)〕.
2) 〔Yümtsen: Bull. Agr. Ch. Soc. Japan **21**, 261 (1957); J. Antib. A **11**, 77, 79. (1958)〕.
3) 〔Waller: JACS **79**, 1011 (1957)〕
4) 〔Fryth: Chem. Eng. News **32**, 813 (1954); Waller: JACS **75**, 2025 (1953)〕.

中分離而得；有抗原蟲性及抗腫瘍性。



(23)　土壤絲菌素 **Noforminin:**[1]

$C_8H_{15}ON_{15}$；分子量197.24；自 *Nocardia formica* 培養液中分離而得，有抗植物病毒性及流行性感冒 (influenza)。

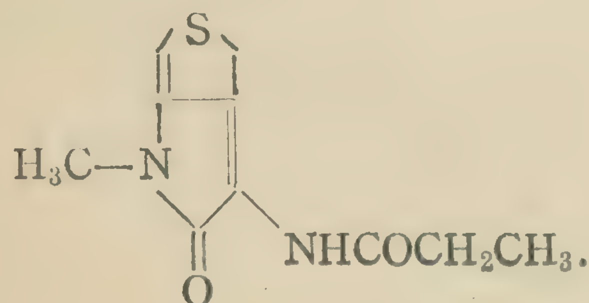


(24)　髮狀菌黴素 **Trichomycin** (Cabimicine):[2]

係自 *Streptomyces hachijoensis* Hosoya 培養液中分離而得；爲黃色結晶，呈鹼性反應，形成水溶液性鈉鹽；用以治療陰道滴蟲病，念珠菌病 (Candidiasis) 等。

(25)　金絲菌素 **Aureothricin:**[3]

$C_9H_{10}N_2O_2S_2$，分子量242.33；係自 *Str. thioluteus* 中分離而得。mp. 260°～270°C (分解)；於空氣中安定，不溶於水，微溶於醋酸乙酯、丙酮、苯、乙醚、酒精。能被鹼性液分解，可治療黴菌性皮膚病。

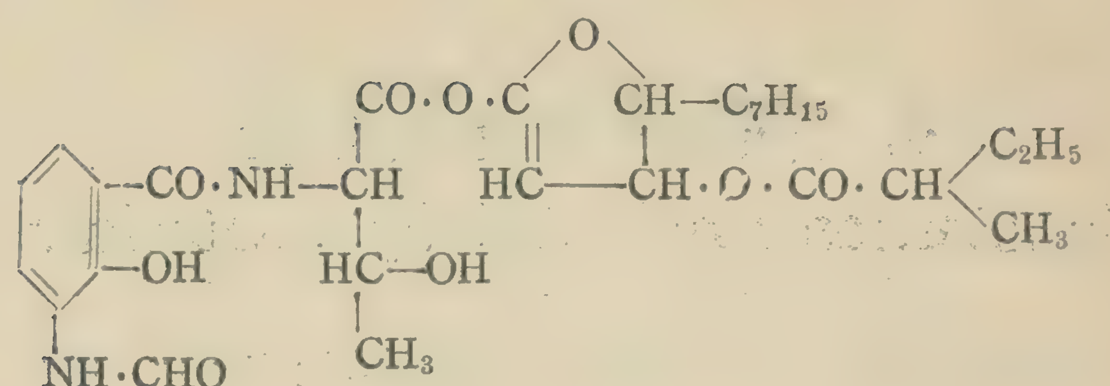


(26)　抗黴素 A **Antimycin A:**[4]

$C_{28}H_{40}N_2O_9$；分子量爲548.62；係自 *Str. kitazawaensis, Str. olivochromogenus-like* 培養液中分離而得的。mp. 139°～140°C：$[\alpha]_D^{25}$ +64.8° (c=10, $CHCl_3$)，易溶於酒精、乙醚、丙酮、氯仿；略溶於石油醚、苯、四氯化碳。不溶於水，碳酸鈉；爲一種抗黴菌劑、殺昆蟲劑 (農藥用)。

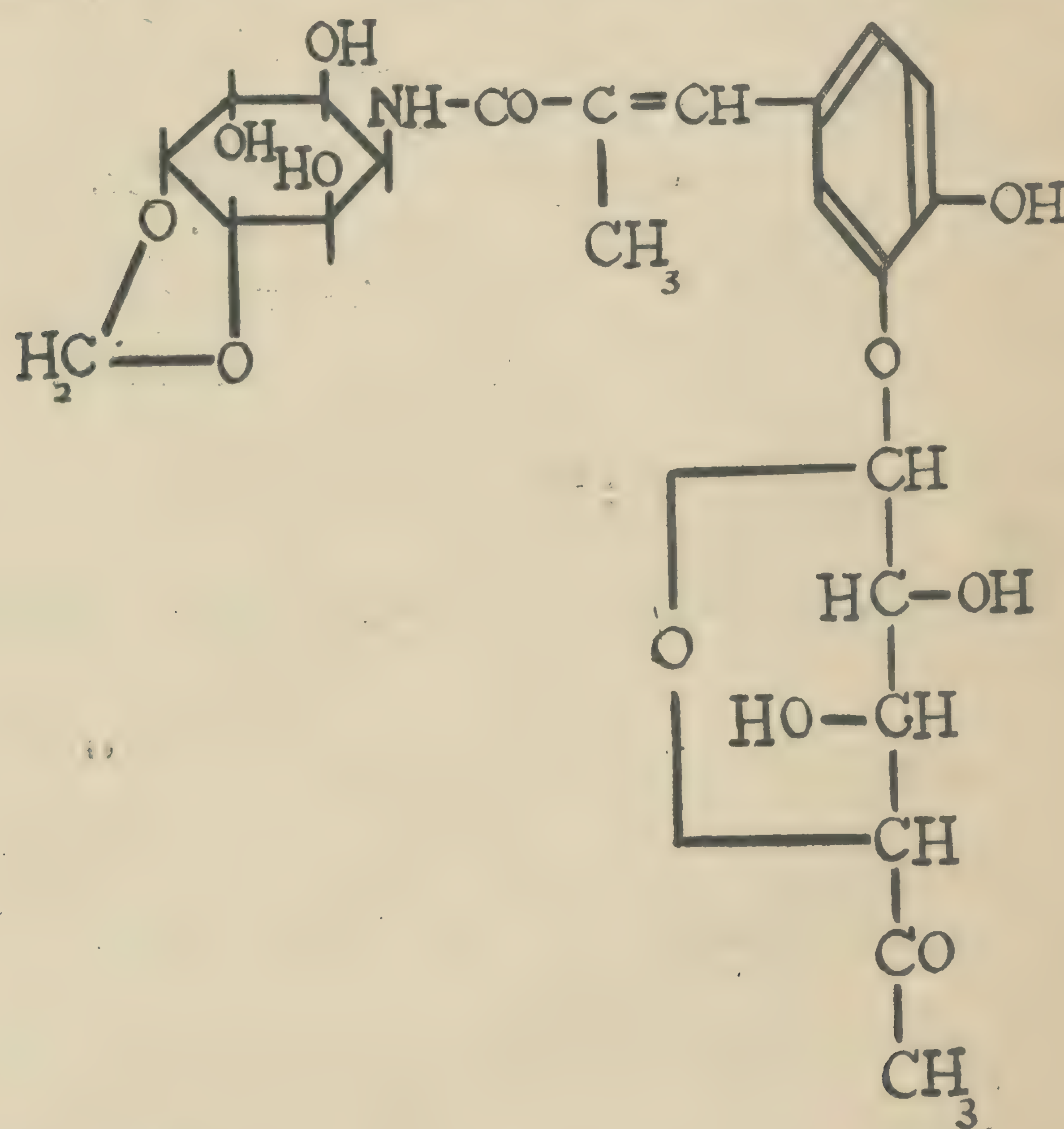
---

1) [Harris: Antibio. Ann. **1953～54**, 609, 615; Gray: Phytopathology **45**, 281 (1955)]
2) [Hosoya: ibid. **8** (A), 5, (1955); Yamagnchi: ibid. **7** (A), 10 (1954)]
3) [Umezawa: Japanese Medical J. **1**, 512 (1948); Celmer: JACS **77**, 2816 (1955)]
4) [中山：J. Antib. A **9**, 63 (1956); 坂上：J. Antib. A **9**, 1 (1956); Dunshee: JACS **71**, 2436 (1949)]



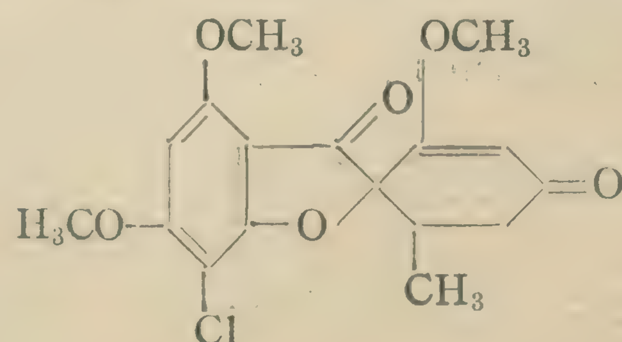
(27) 純黴素 Homomycin (Hygromycin):[1]

爲一種白色粉末，mp. 105°～109°C；$[\alpha]_D^{18}$ +146° (c=1 in H_2O)，易溶於水，可溶於低價醇，難溶於其他有機溶劑。係自 *Str. hygroscopicus* 中分離得。有抗結核菌性。



(28) Griseofulvin (Fulvicin; Fulcin):[2]

$C_{17}H_{17}ClO_6$；分子量爲352.77；mp. 220°；$[\alpha]_D^{17}$ +370°（飽和氯仿溶液）；不溶於水，石油醚，微溶於乙醇、甲醇、丙酮、苯、氯仿、醋酸乙酯、醋酸。係自 *Penicillium griseofulvum, P. Janczewskii* 中分離而得。爲一種抗眞菌劑，可治療白癬症（水蟲）。



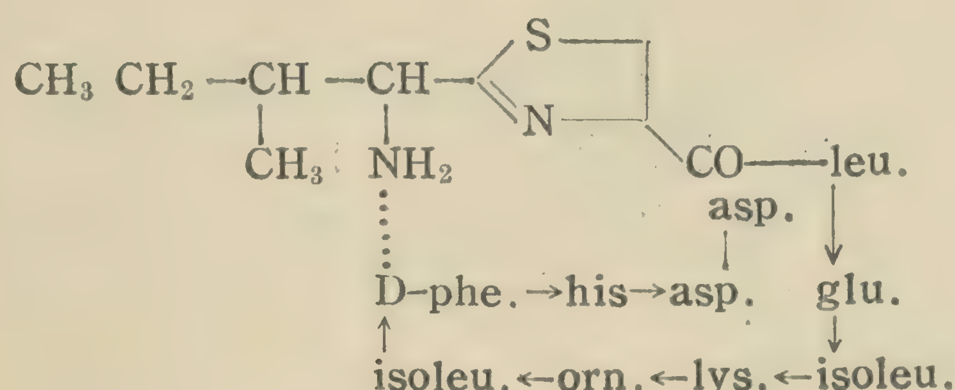
---

1) [Mann: JACS **79**, 120 (1957)，並木：J. Antib. **A 10** 36, 160 (1957)].
2) [Grove: Chemistry & Industry **1951**, J. Chem. Soc. **1952**, 3977].

3. 細菌所產生的物質
Substances Producted by Bacterium

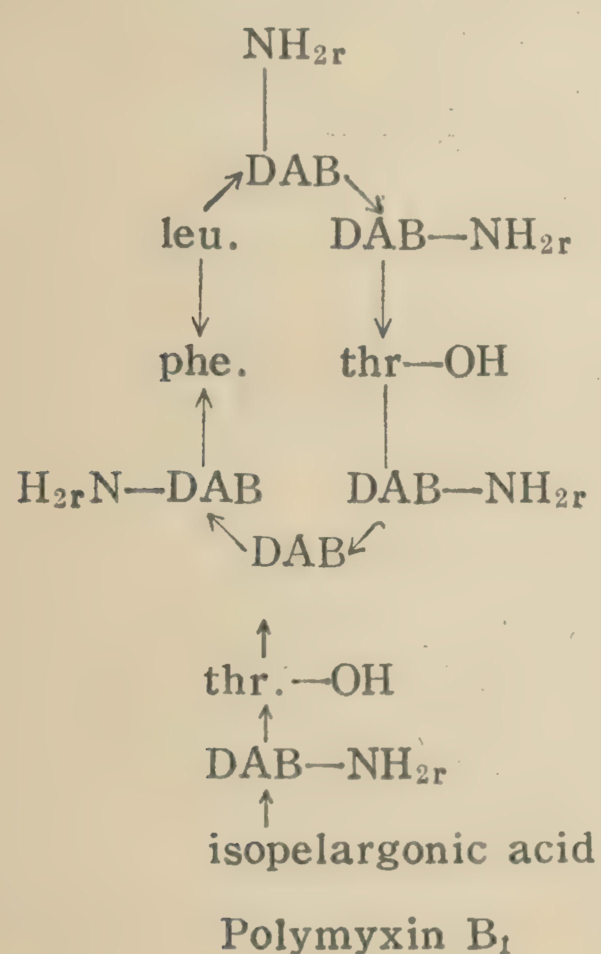
(1) 枯草桿菌素A Bacteriacin A (Penitracin A):[1]

爲灰白色粉末，呈中性反應，有胜類的性質。旋光度爲〔α〕$_D^{23}$ −29°～−35° (c=1, HAc)；易溶於無機的酸性溶液，甲醇及乙醇水溶液；不溶於乙醚、氯仿、丙酮。可治療葡萄球菌及鏈球菌所引起的疾病，阿米巴性赤痢。係自 *Bacillus subtilis* var. *Tracy* 中分離而得。

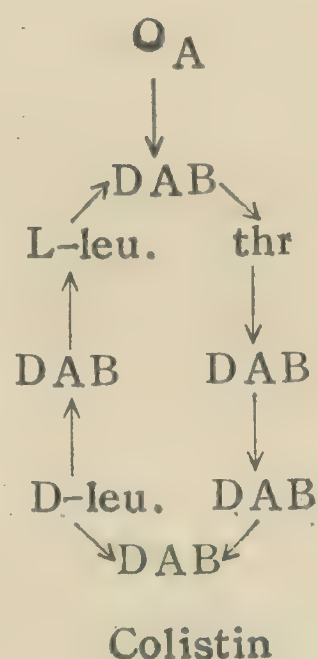


(2) 多粘桿菌素 B$_1$ Polymyxin B$_1$:[2]

本品係鹽基性多胜類，甚易溶於水。係自 *Bacillus polymyxa* 分離而得。對革蘭氏陰性細菌之感染症有效。



Polymyxin B$_1$



Colistin

MOA=6-Methyl octanoic acid
DAB=α.γ.-Diamino butyric acid.

(3) 大腸桿菌素 Colimycin (Colistin):[3]

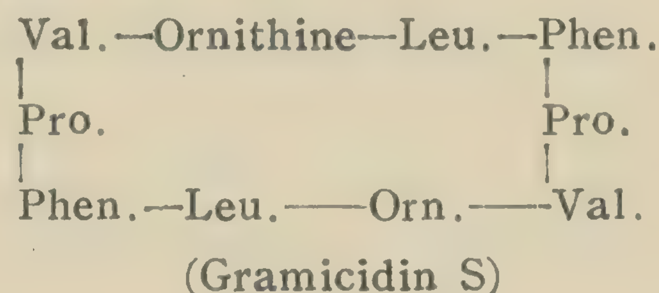
係自 *Bacillus polymyxa* var. *Colistinus* 中分離而得。爲一種鹽基性多胜類 (Basic

1) 〔Lockhart: Bio J. **61**, 534 (1955); Swallow: Bio. J. **65**, 39 (1957); Weisiger: JACS **77**, 3123 (1955)〕.
2) 〔Hausmann: JACS **76**, **4892** (1954); **78**, 3567 (1956); Biserte: C. r. **242**, 180 (1956); USFDA: Antibiotic Reference Standard of March 26, 1951)〕.
3) 〔鈴木：藥誌 **75**, 1269 (1955); Takubo: **C.A.50**, 13374 (1956)〕.

polypeptide)。抗菌性與 Polymyxin B_1 相似。

(4) 革蘭殺菌素S Gramicidin S: [1]

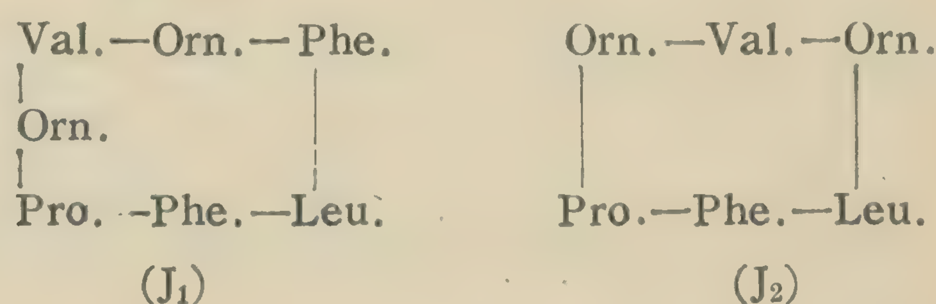
是一種多胜類，其中並無游離酸元或氨基族的存在。 mp. 268°～270° ；易溶於低價醇類，微溶於丙酮，不溶於水，氯仿、乙醚。其分子式爲 $C_{74}H_{105}N_{15}O_3$ 。係自 *Bacillus brevis* 中分離而得。對革蘭氏陽性球菌及革蘭氏陰性桿菌有抗生作用。



(Gramicidin S)

(5) 革蘭殺菌素 J_1、J_2 Gramicidin J_1, J_2: [2]

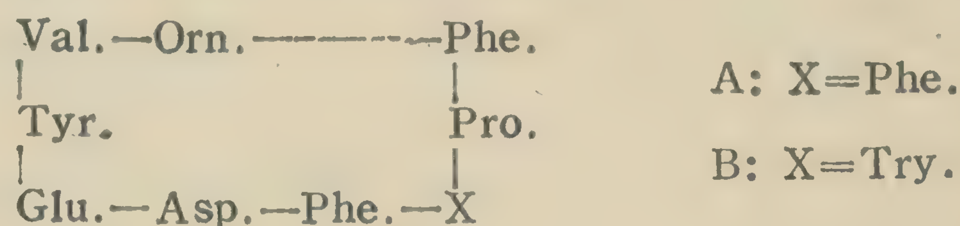
係由 *B. brevis* 永野株中分離而得。作用同上。



(J_1) (J_2)

(6) 短桿殺菌素 A、B Tyrocidin A, B: [3]

爲 Tyrothricin (酪菌素) 的主成分；呈針狀結晶， mp. 240°(分解)； $[\alpha]_D^{20}$ －101° (c＝1.2, EtOH)；可溶於乙醇、醋酸、吡啶；略溶於水，丙酮、無水酒精；不溶於乙醚、氯仿、烴類。係自 *B. brevis* 中分離而得。作用同 Gramicidin S。



(7) 酪菌素 Tyrothricin (Martricin; Soluthricin): [4]

爲 Gramicidin 與 Tyrocidin 之混合物，mp. 215～220° (分解) ；易溶於冰醋酸，可溶於乙醇，略溶於丙酮，不溶於氯仿、乙醚。係自 *B. brevis* Dubos 中分離而得，有抗革蘭氏陽性細菌性，亦可用以治療黴菌性皮膚病及陰道滴蟲病。

---

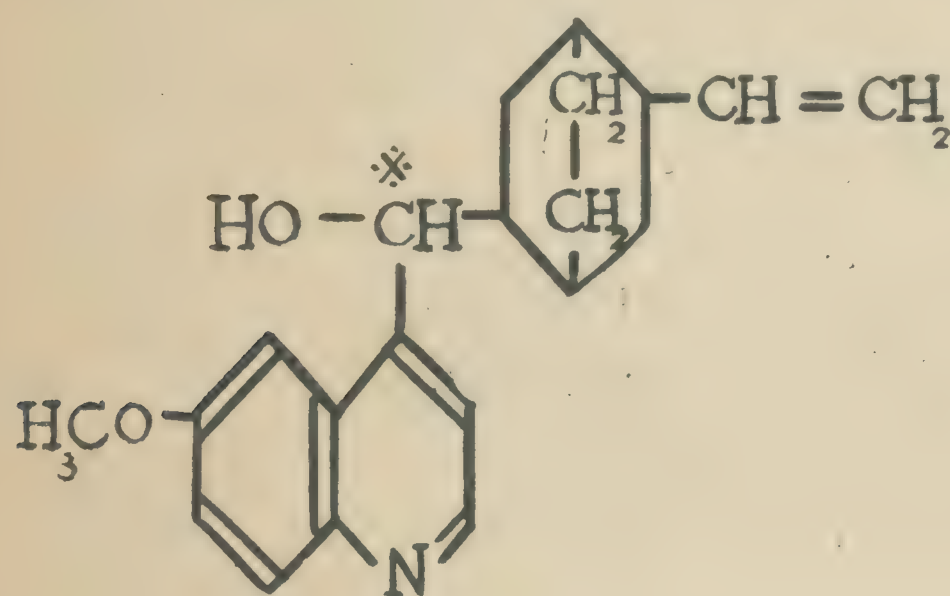
1) 〔Schwyzer: Agw. Ch. **68**, 518 (1956): **H.** 40, 624 (1957); Synge: Biochem. J. **39**, 363 (1945)〕.
2) 〔大谷：PJA **30**, 991 (1954)〕.
3) 〔Craig: JACS, **76**, 688 (1954); **77**, 6624, 6627 (1955)〕
4) 〔同3.；NF. XII: 419 (1965)〕.

第四十九章 植物殺菌素
Phytoncides

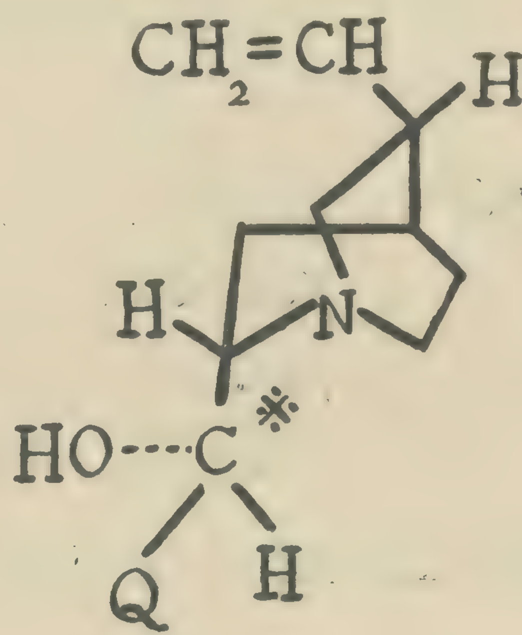
高等植物能分泌特殊的化學物質，以防止病原菌入侵，此種化學物質稱爲植物殺菌素(Phytoncides)。例如：黃柏、大黃、丁香、洋葱根、大蒜根、檸檬葉、柑葉、橘葉、黃連、金鷄納皮、烏藤仔、水丁香、及山葡萄根等等皆含有抗菌的成分。玆將一些較常見的植物殺菌素分述於下：

1. 金雞鈉鹼 Quinine[1]：

$C_{20}H_{24}N_2O_2$；分子量爲324.41，是强苦味的針晶，mp. 177°（無水）或57°（$3H_2O$），$[\alpha]_D^{17}$ −117°（c=1.5, $CHCl_3$）。難溶於水，易溶於酒精、氯仿，略溶於乙醚、苯、不溶於石油醚。自 *Cinchona officinalis, C. Succirubra* 等幹皮、根皮中抽出的一種生物鹼 (Alkaloid)。作抗瘧疾劑 (Antimalarial agent)，解熱劑 (Antipyretic)，抗皮膚病劑及養毛劑等。



Quinine

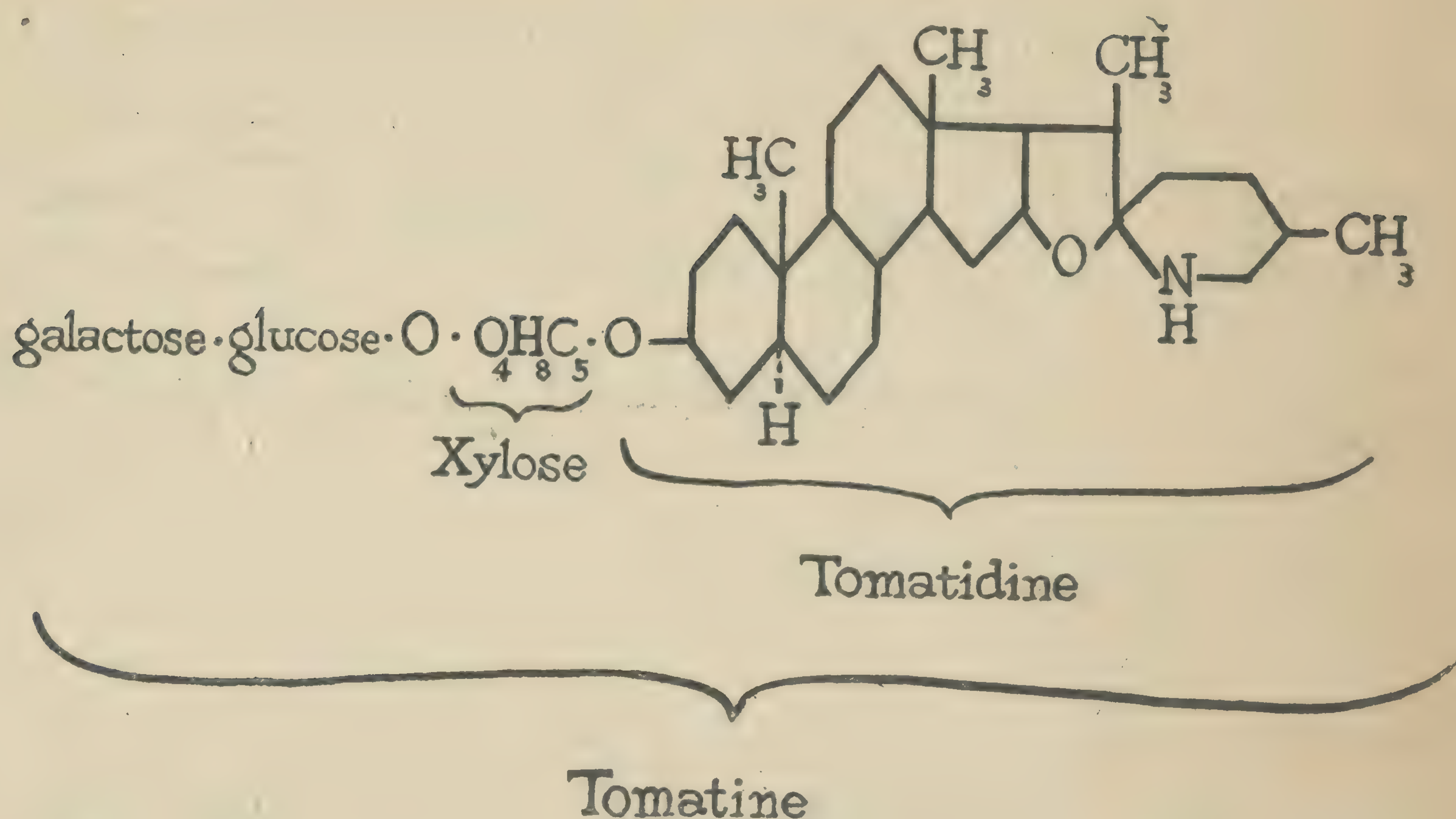


立體配置

2. 番茄素 Tomatine (Lycopersicin)：[2]

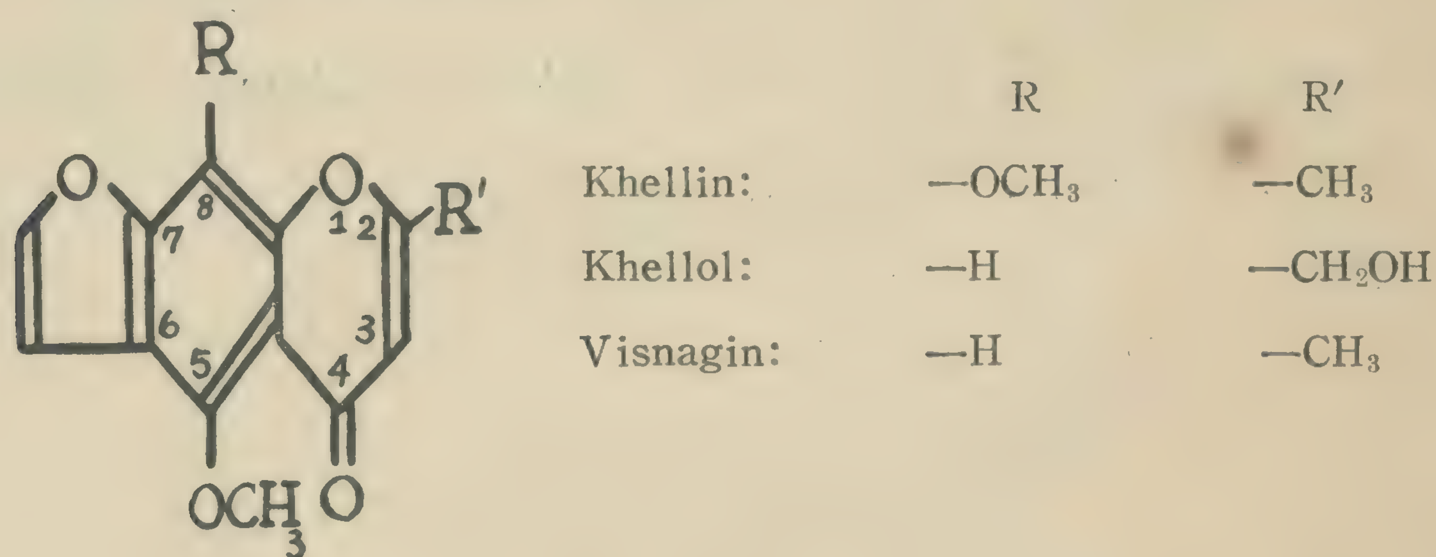
$C_{50}H_{83}NO_{21}$，自 *Lycopersicon esculentum* Mill. 全草、根抽出的一種糖苷生物鹼 (Glycosidal Alkaloid)。mp. 260°（分解）可溶於水、甲醇、不溶於丙酮、乙醚。番茄素是由 Tomatidine 結合木膠糖 (Xylose)，2 克分子的葡萄糖 (Glucose)及半乳糖 (Galactose) 而成的配醣體（醣苷、Glycoside）。有抗黴作用 (Fungicidal action)。

1) 〔Prelog, Zalan: *Helv. Chim. Acta.* **27**, 535 (1944)〕。
2) 〔Kuhn: *Ber.* **81**, 552 (1948); **83**, 448 (1950); **86**, 1027 (1953)〕。



3. Khellin (5, 8-Dimethyoxy-2-methyl-6, 7-furano chromone)[1]

$C_{14}H_{12}O_5$，苦味結晶，mp. 155°，$b_{0.05}$ 180°～200°C 易溶於熱水，熱酒精；難溶於乙醚。自 *Ammi visnaga* (*Umbelliferae*) 的種子．果實抽取而得。古埃及曾用以治療埃及血吸蟲病 (Bilharziasis)；有使冠狀動脈 (a. coronaria) 擴張的作用，可治療喘息 (Asthma)，心絞痛 (狹心症，agina pectoris)，膽石痛及百日咳 (Pertussis, Whooping cough) 等。*Ammi. visnaga* (Khella) 的果實中還含有 Visnagin(效力僅 Khellin 的 1/2)及 Khellol glucoside。



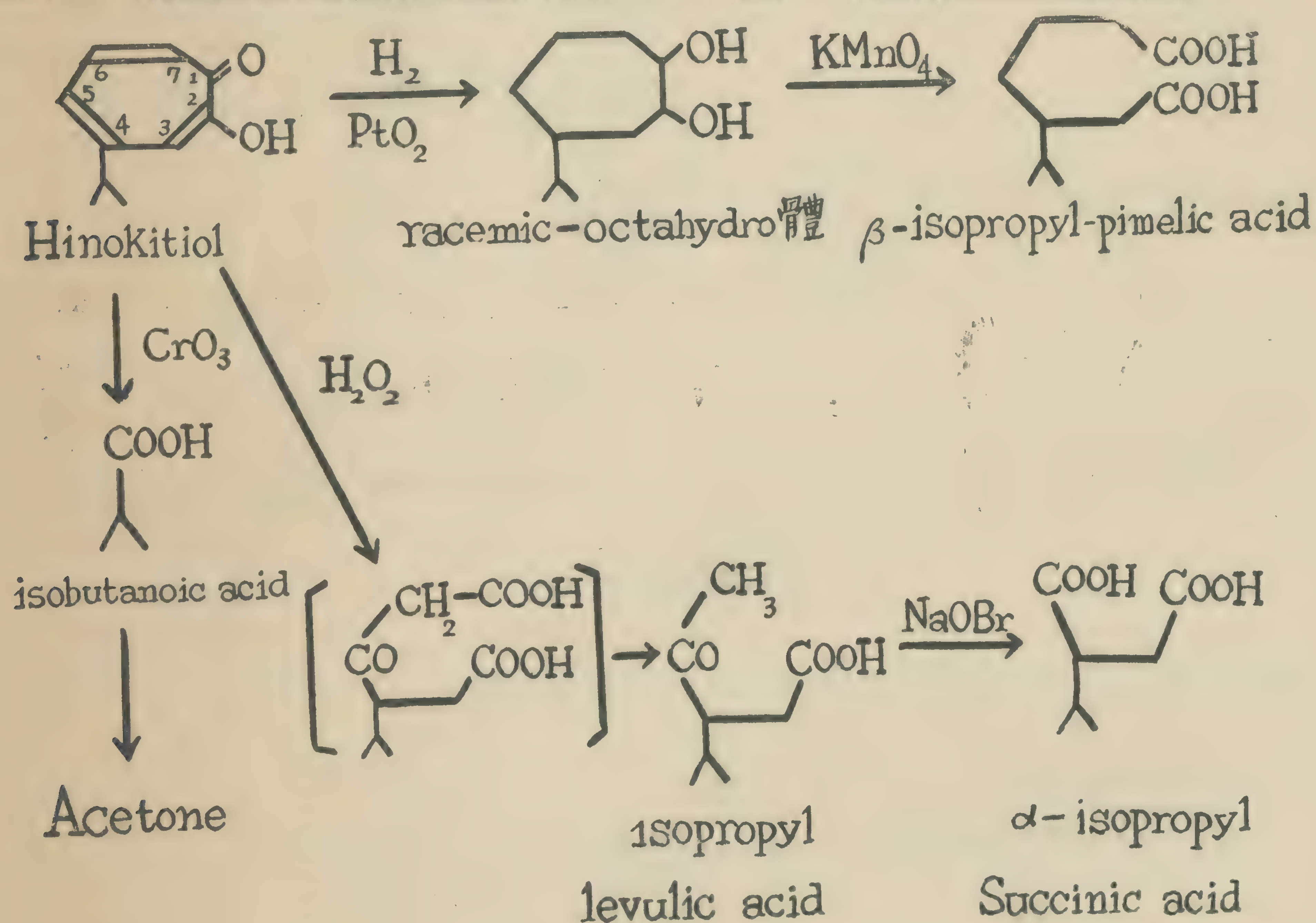
	R	R′
Khellin:	—OCH_3	—CH_3
Khellol:	—H	—CH_2OH
Visnagin:	—H	—CH_3

4. 扁柏酚 Hinokitiol (β-Thujaplicin)[2]

$C_{10}H_{12}O_2$，淡黃色結晶，mp. 52.5°，b_{10} 141°，無旋光性。其銅鹽爲綠色結晶，mp. 178°，鐵鹽 $(C_{10}H_{11}O_2)_3Fe$ 爲紅色結晶，mp. 252°。本品係自 *Chamaecyparis taiwanensis* (*Ch. obtusa f. formosana*) 心材抽出而得。有强力抗黴作用 (fungicide)，對革蘭氏陽性菌，抗酸菌 (acid-fast bacteria) 有抗菌性；近來用於製配生毛藥。

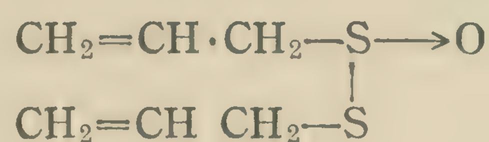
1) 〔Sp'äth: *Ber.* **71**, 106 (1938); Baxter. *JCS* 1949, 30; Gardner: JOC. **15**, 841 (1950)〕。
2) 〔Erdmann: Act. Chem. Scand, 2, 625 (1948); Na **164**, 316 (1949), 野副：BCSJ **11**, 295 (1936); 藥誌 **64**, 181 (1944); 藥學 **3**, 164 (1947); Sci. Rep. Tōhoku Univ. **36**, 82 (1952)〕。

Hinokitiol 經 CrO_3 氧化後生成 isobutanoic acid，再經强氧化則生成丙酮 (Acetone); Hinokitiol 若經還原則生成飽和二價醇 (Octahydro 體)，再經氧化則生二鹽基性酸。



5. 蒜頭素 Allicin (Diallyl-disulfide-oxide)[1)]

$C_6H_{10}OS_2$，爲無色刺激性的强蒜臭油，經蒸餾分解而得。略溶於水，可溶於酒精、乙醚、苯，對熱與鹼類不安定，但對酸則安定。本品係自 *Allium sativum* (*Liliaceae*) 分離而得。其水溶液 1：85000～125000 濃度時對革蘭氏陽性菌及陰性菌均有抗菌力，(卽 Allicin 1 mg. 相當於 Penicillin 150 E 的效力)。



6. 萊菔素 Raphanin[2)]

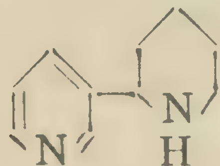
$C_{17}H_{26}N_3O_5S_5$ 或 $C_{17}H_{26}N_3O_4S_5$；係自 *Raphanus sativus* L. (*Cruciferae*) 的種子中分離而得。呈糖漿狀，中性反應，$b_{0.06}$ 135°，$[\alpha]_D^{20}$ −141° (EtOH)；易溶於水、酒精、氯仿，難溶於石油醚。有强防腐性，抗菌性及抗黴性。

7. Anabasine 〔Neo-nicotine; 2-(3-pyridyl) piperidine〕[3)]

$C_{10}H_{14}N_2$，爲一種液狀物，凝固點 9°，b_2 105°，$[\alpha]_D^{20}$ −83.10；係自 *Nicotiana glauca*,

1) 〔橋本、木村：藥研 **23**, 264 (1951): Cavallito: JACS **66**, 1950 1952 (1944)〕。
2) 〔Ivanovics: *Nature* **160**, 297 (1947); Heiduschka: J. Pr. **132**, 201 (1932)〕。
3) 〔Gattermann: Aufl. **34**, 354 (1952); Schwyzer: 349 (1931); Späth: Ber. **70B**, 70 (1937)〕。

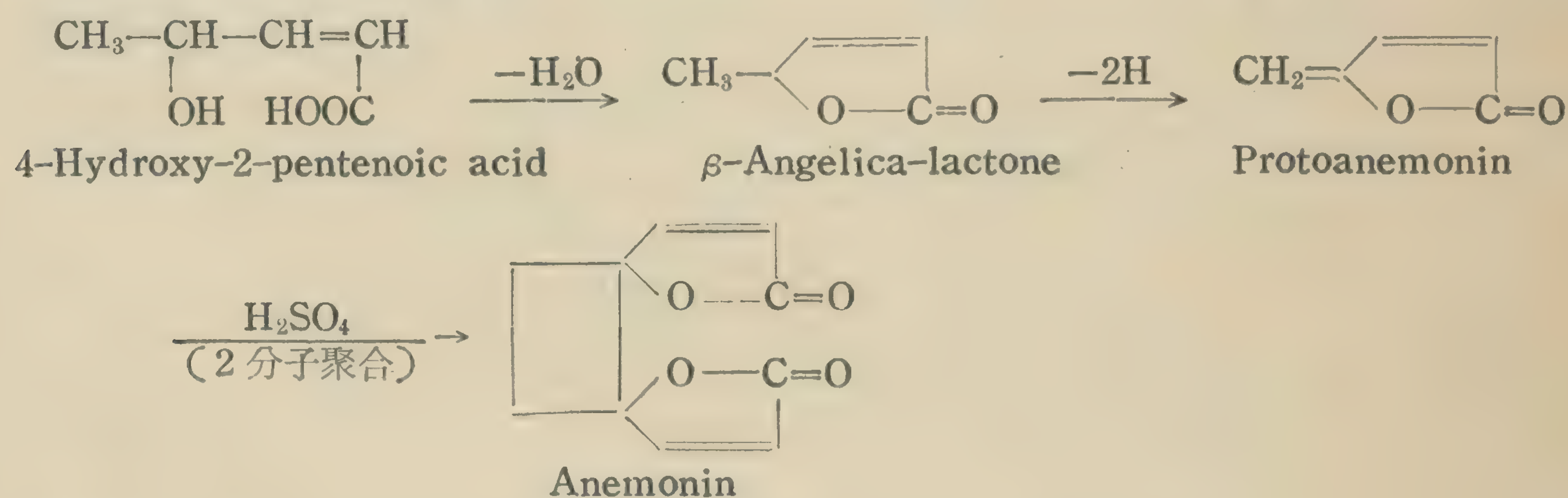
Anabasis aphylla 中分離而得。極易溶於水，可溶於一般有機溶劑；本品用作殺蟲劑 (*Inseeticide*)。



Anabasine

8. 白頭翁素 Anemonin[1]

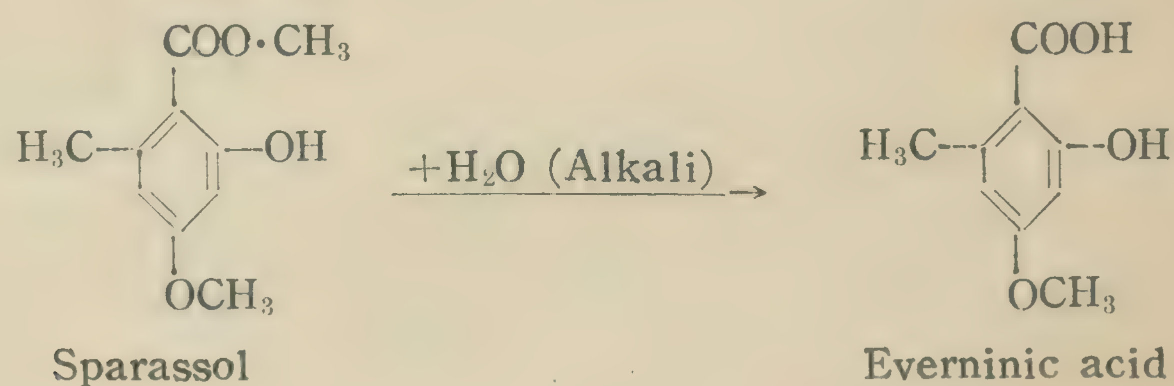
$C_{10}H_8O_4$，爲無刺激性晶體，mp. 157°～158°，微溶於冷水，易溶於熱水，可溶於熱醇、氯仿，不溶於乙醚。當溶於鹼性溶液時呈黃色，可還原斐林試液 (Fehling T. S.) 及 Ammoniacal $AgNO_3$。本品係由 *Anemone pulsatilla* L. 中分離而得。在試管中 (in vitro) 無抗菌作用，但 Protoanemonin 則有抗菌性。由 4-Hydroxy-2-pentenoic acid 可合成 Anemonin：



Anemonin

9. 重菰酚 Sparassol (Everninic acid methylester)[2]

$C_{10}H_{12}O_4$，分子量爲196.20，mp. 68°，係自 *Sparassis crispa, S. ramosa* 及 *Evernia prunastri* 等經水蒸氣蒸餾分離而得。微溶於熱水，易溶於丙酮 (Acetone)、乙醚、氯仿，可溶於甲醇、乙醇、石油醚。有抗菌性，本品經鹼性水解(Alkaline hydrolysis)產生游離的 Everninic acid (mp. 170°)。



Sparassol　　　Everninic acid

10. 黃鵪菜素 Crepin[3]

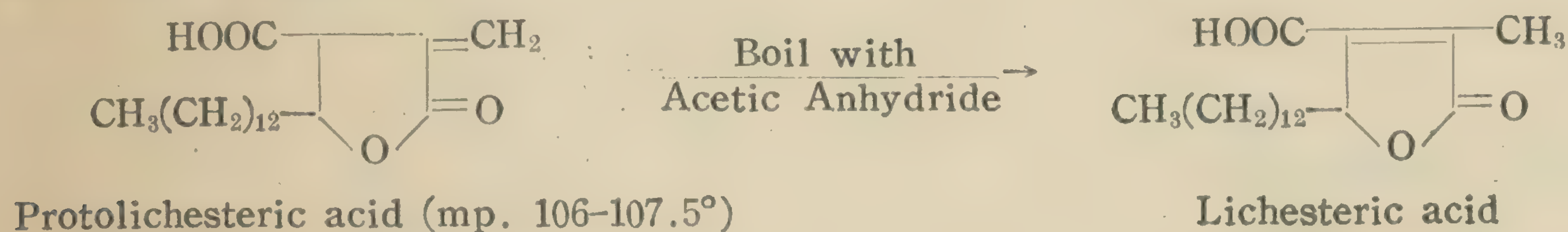
$C_{14}H_{16}O_4$，分子量248.27，此結晶在 300°C 時變暗色且不熔。可溶於 Et_2O，甘油，略溶於水，EtOH，易溶於吡啶 (Pyridine)。本品係自 *Crepis vesicaria* subsp. *taraxacifolia* (*Compositae*) 抽取而得，有抗菌作用。

---

1) 〔Erickson: Sc. **108**, 533 (1948); 野口、藤田：藥誌 **57**, 769, 783 (1937); ；刈米、小谷：藥誌 **57**, 799 (1937)〕。
2) 〔Falck: Ber. **56**, 2 555 (1923); Stenhouse: Ann. **68**, 55 (1848); Späth: Ber. **57**, 471 (1924)〕。
3) 〔Heatley: Brit. J. Exptl. Path. **25**, 208 (1944)〕。

11. 地衣固酸 Lichesteric acid [1]

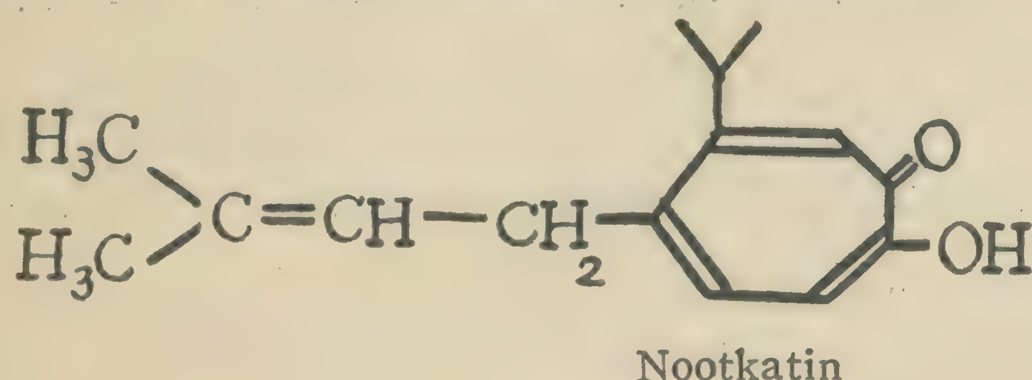
$C_{19}H_{32}O_4$，mp. 124°，本品係自 *Cetraria islandica* 抽出後加醋酸酐 (Acetic anhydride) 煮沸處理而得，有抗菌作用。



Protolichesteric acid (mp. 106-107.5°) Lichesteric acid

12. Nootkatin [2]

$C_{15}H_{20}O_2$，mp. 95°，其銅鹽的 mp. 235°(分解)，本品係自 *Chamaecyparis nootkatensis, Cupressus macrocarpa* 抽取而得，有强烈殺黴作用 (fungicide)。



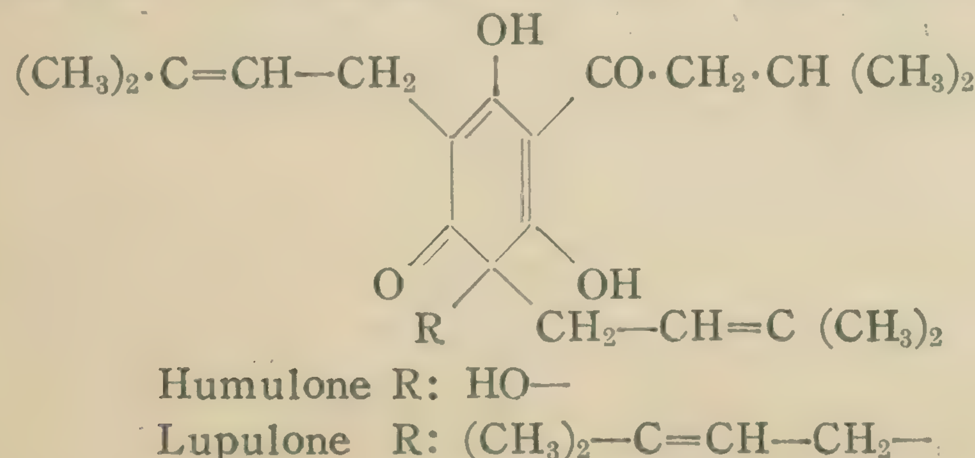
Nootkatin

13. 香蛇麻酮 Humulone (α-Lupulic acid) [3]

$C_{21}H_{30}O_5$，分子量362.45，爲一種苦味結晶，mp. 65°~66.5°，$[\alpha]_D^{20}$ −232° (Benzene)，在空氣中很安定，可溶於一般有機溶劑，微溶於水。在試管中 (in vitro) 具有殺菌作用，對革蘭氏陽性細菌、抗酸性桿菌（如結核菌）均有抑制其生長的能力。在生體中 (in vivo) 可抑阻結核桿菌的生長。本品係自 *Humulus lupulus* L. (*Moraceae*) 的未成熟雌花穗腺體 (Hop gland) 中抽出的，其醇溶液加 $FeCl_3$ 試液則呈紫色。

14. 乙種香蛇麻酮 Lupulone (β-Lupulic acid) [4]

$C_{26}H_{38}O_4$，分子量414.56，是忽布 (Hop) 的抗生成分。呈光澤長柱狀結晶，mp. 92~94°，可溶於 MeOH, EtOH，石油醚，微溶於中性或酸性水溶液。本品係自 *Humulus lupulus* L. 中抽出，在試管中有抑制革蘭氏陽性、陰性細菌均有抑制性。對鼠結核症有療效。



Humulone R: HO—
Lupulone R: $(CH_3)_2$—C=CH—CH_2—

1) 〔淺野：藥誌 **47**, 1 (1927)；朝比奈泰彥、柴田承二：地衣成分之化學 (1948) 〕。
2) 〔Carlsson: Act. ch. Scand. **6**, 690 (1952); CA. **47**, 7464 (1953); Carbett: Chem. & Ind. **1953**, 1258〕。
3) 〔Wöllmer: Ber. **58**, 672 (1925); Wieland: Ber. **102**, 2012 (1925); Riedl: Ber. **85**, 692 (1952)〕
4) 〔Wöllmer: Ber. **58**, 672 (1925); Wieland: Ber. **102**, 2012 (1925); Verzele: Bull. Soc. Chem. Belg. 58, 432 (1949)〕。

第五十章 植 物 激 素[1]
Plant Hormones; Phytohormones

1930年，Fritz 與 Kögl 二氏發表植物生長素 (Auxin) 與動物的激素同樣具有特殊的生理作用；植物生長不僅是靠其根部吸收水分、礦物質，並由葉部供給從光合作用 (Photosynthesis) 所合成的醣類，同時必需有微量的特殊有機化合物參與始克完成，這種化合物即爲植物激素；促進細胞伸長膨大的成分稱爲生長激素 (Plant growth hormones)，促進細胞分裂的成分稱爲細胞分裂促進激素 (Cytokinetic substances)，促進創傷部細胞增殖的成分稱爲癒傷激素 (Wound hormones)。

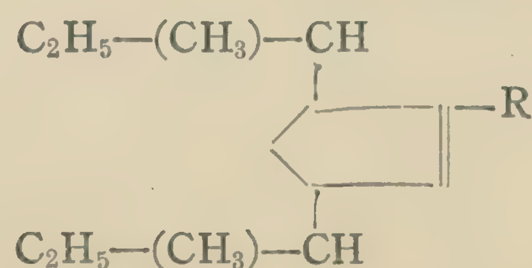
1. 植物生長激素[2]
Plant Growth Hormones

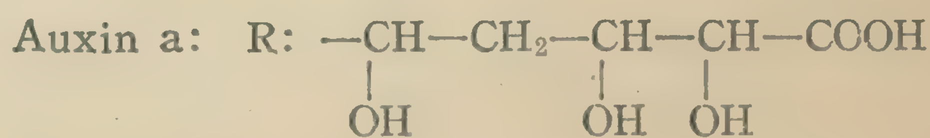
(1) 植物生長素 a Auxin a:[3]

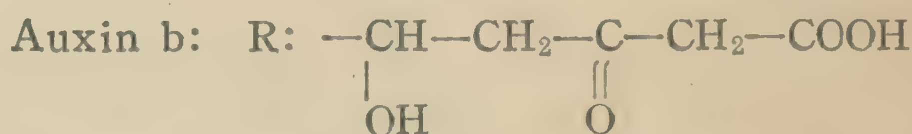
$C_{18}H_{32}O_5$，無色結晶，mp. 196°C，$[\alpha]_D^{20}$ −3.19°(EtOH)，其化學名爲：3,5-di-sec-Butyl-α,β,δ-trihydroxy-1-cyclo-pentenvaleric acid)，乃 Kögl 氏由人尿，麥芽等抽取而得，易溶於 MeOH, EtOH, Ethyl acetate，難溶於乙醚 (Et_2O)，不溶於石油醚 (Petroleum ether)。久置則因異性化 (Isomerization) 而變成不活性。

(2) 植物生長素 b Auxin b:[4]

化學名爲：3,5-di-sec-Butyl-δ-hydroxy-β-oxo-1-cyclopentenvaleric acid)，$C_{18}H_{30}O_4$，mp. 183°C，$[\alpha]_D^{20}$ −2.79° (EtOH)，由 Corn germ oil, Malt, Peanut, Sunflower, Mastard 及 Linseed oils 等抽取而得；可溶於酒精，易氧化，久置亦因異性化 (Isomerization) 而變成不活性。





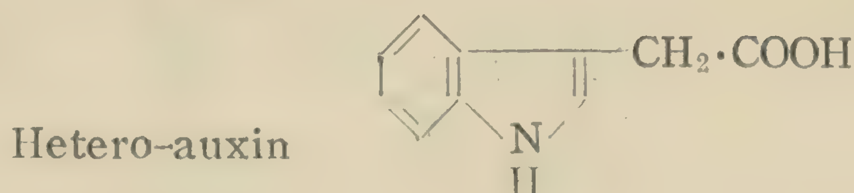


(3) 異型植物生長素 Hetero-auxin, (β-Indoleacetic acid, IAA):[5]

$C_{10}H_9O_2N$，呈鱗片晶～結晶性粉末，mp. 168～170°，易溶於酒精，可溶於乙醚，不溶於水，

1) 〔佳友：植物 hormones (河出書房, 1943)〕。
2) 〔小淸水：植物生長 hormone, 績文堂 (1944)〕。
3) 〔Kögl 等; ZPC **214**, 241; **216**, 31 (1933), **225**, 215; **227**, 51 (1934)〕。
4) 〔同 3).〕
5) 〔Kögl: ZPC **228**; 90, (1934)〕。

氯仿 ($CHCl_3$)；Kögl 氏最先由人尿中抽出，爲一種吲哚衍化物 (Indole derivatives)，此激素於植物汁 (Plant gall) 中時，乃與鞣質 (Tannin) 結合而存。

Hetero-auxin 

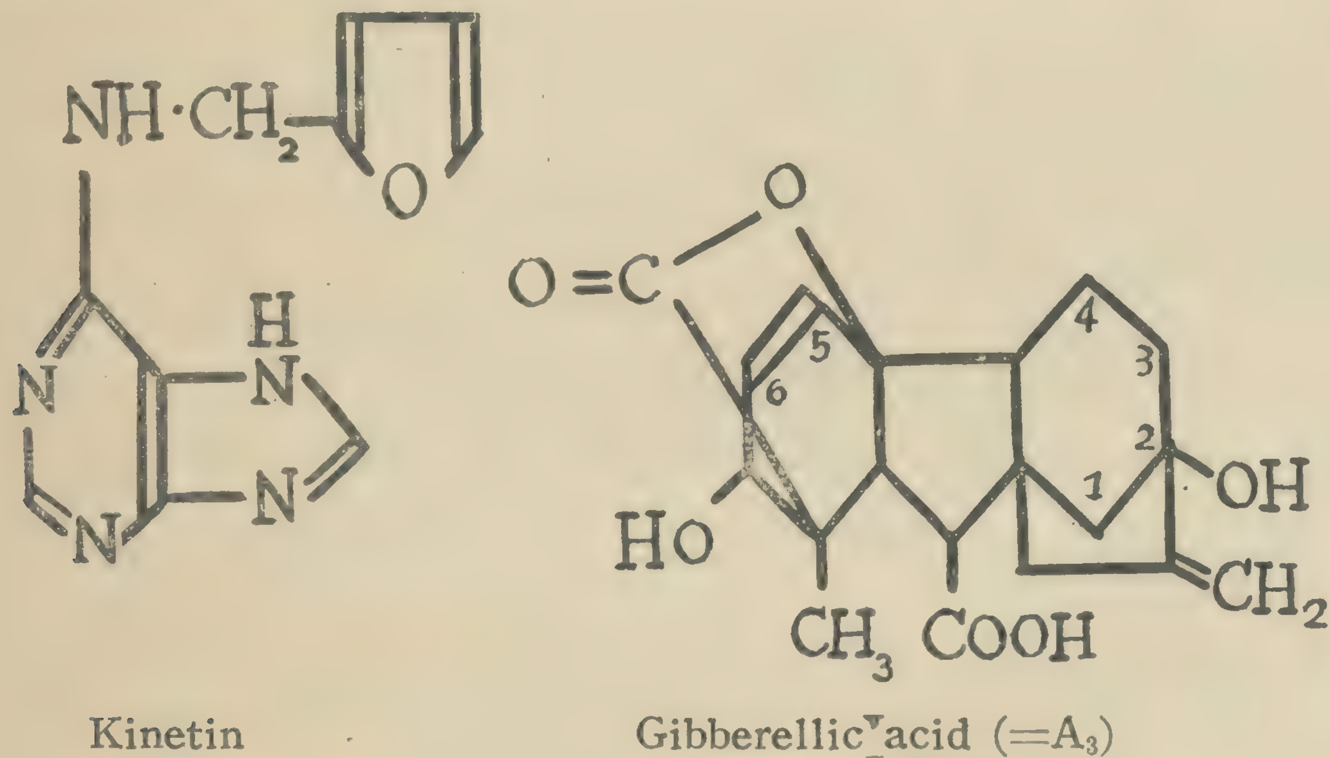
2. 植物細胞分裂促進物質
Cytokinetic Substances

(1) 細胞分裂促進素 Kinetin (6-Furfuryl-adenine): [1]

$C_{10}H_9ON_5$，mp. 266° (分解)；Skoog 氏等由 Coco-nnt 的果實乳汁中抽出，易溶於稀鹽酸、鹼性溶液，可溶於乙醚，難溶於冷水、酒精。於 1 $^r/_l$ 的濃度且有 IAA 存在下則顯着地促進細胞分裂。

(2) 植物徙長激素 A Gibberellin A: [2]

$C_{22}H_{26}O_7$，無色短柱晶， mp. 242～244° (分解)，$[\alpha]_D$ + 36.1°；得自稻馬鹿苗病菌 (*Gibberella fujikuroi*) 的培養液。0.00005%即可致稻苗徙長病 (Bakanae disease of rice)。微溶於水、乙醚，可溶於甲醇 (MeOH) 、乙醇 (EtOH) 、丙酮 (Acetone)。最近的研究由A中分離出 A_1～A_{11} 的11種化合物。



Kinetin　　Gibberellic acid (=A_3)

3. 植物癒傷激素
Wound hormones; Traumatic hormones

此爲德國生理學家 Haberlandt 氏首先發現。植物體素 (Plant tissues) 受傷後，即分泌一

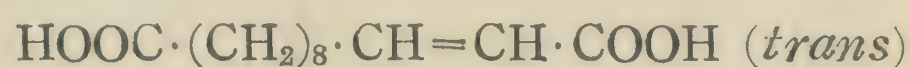
1) 〔奧村：科學 (岩波) **25**, 477 (1958); Skoog, Miller 等: JACS **71**, 1392, 2662 (1955); **78**, 1375 (1956); Daly: JOC **21**, 177 (1956)〕。

2) 〔住木：BACS **19**, 267 (1955); **21**, 396 (1957); **22**, 61 (1958); Cross 等: JCS **1954**, 4690; **1958**, 2520; 總說 Stowe, Yamaki: Sc. **129**, 807 (1959)〕。

種特殊化學物質，能促進附近未損傷體素的活動性增强，使細胞分裂，產生新體素以癒合傷口，此物質稱爲**癒傷激素** (Traumatin)。

★ **植物癒傷酸 Traumatic acid** (2–Dodecenedioic acid): [1]

其化學名爲：Δ^1–Decene–1, 10–di–carboxyric acid, $C_{12}H_{20}O_4$， mp. 166°，幾乎不溶於水，可溶於有機溶劑 。 English 等氏由綠色豆類的豆莢中抽出 ； 亦可由甲基十一烯酸鹽 (Methyl undecyclenate) 經 Ozonolysis 合成而得。Traumatic acid 構造式中有一個二重結合，若無此二重結合，則其作用力減半。



$HOOC \cdot (CH_2)_8 \cdot CH{=}CH \cdot COOH$ (*trans*)

4. 昆蟲蛻皮激素 [2]
Insect Molting Hormones

昆蟲蛻變過程中 (卵→幼蟲→蛹→成蟲) ，昆蟲蛻皮激素扮演了一個重要角色；關於其化學上的研究，於1946年德國 Butenandt 氏首先由蠶蛹 (Pupae of silkworm) 中分離出去羥蠶固酮 (Ecdysone) 而奠定了令人注目的基礎 ； 1966 年漢堡大學 Hoffmeister 氏成功地由蠶蛹分離出蠶固酮 (Ecdysterone)，此結晶物的生理活性比去羥蠶固酮 (Ecdysone) 更强。

至於由植物體分離出的昆蟲蛻皮激素，1966年中西香爾與許鴻源二氏首先共同由臺灣產百日青 (*Podocarpus nakaii*) 的葉分離出一種具有能使昆蟲蛻皮的物質，稱爲 Ponasterone A, 此成分是第一種植物性的昆蟲蛻皮激素。 1966 年 10 月竹本常松與小川俊太郎共同發表，由日本牛膝 (*Achyranthes fauriei* Lev. et Van.) 的根部分離出牛膝固酮 (Inokosterone) 及異牛膝固酮 (Isoinokosterone) 。1967 年竹本、顏焜熒和高橋三雄共同發表由臺灣產土牛膝 (*Achyranthes obtusifolia* Lam.) 的根部分離出異牛膝固酮 (Isoinokosterone)。

目前公認昆蟲蛻皮激素爲一種重要物質，它對蛋白質合成，遺傳的機理等有密切的關係，其對癌細胞作用的問題亦值得研究。

昆蟲蛻皮激表的化學構造式均爲 C_{27} 的類固醇 (Steroid) 。至於測定昆蟲蛻皮激素的作用效力，乃應用麗蠅卵試驗 (*Calliphora* test)。

(1) 去羥蠶固酮 Ecdysone (Δ^7–5β–Cholesten–2β, 3β, 14α, 22β_F, 25–pentol–6–on; 2β, 3β, 14α, 22β_F, 25–pentahydroxy–5β–cholest–7–en–6–one): [3]

$C_{27}H_{44}O_6$， mp. 235～237° ，$\lambda_{max.}^{EtOH}$ 244mμ (ε=15400)，$[\alpha]_D^{20°}$ +58.5±2°。Butenandt 氏最先由蠶蛹 (Pupae of silkwovm) 中取出。其 Calliphora 試驗所得的活性爲100,000 Calliphora

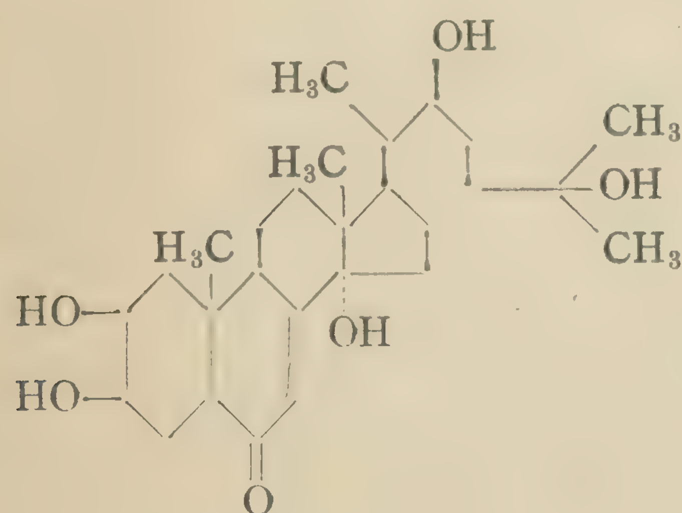
1) 〔English 等: JACS **61**, 3434 (1939); **63**, 941 (1941); Lauer: JACS **67**, 1171 (1945)〕。
2) 〔Japan Medical Gazette; Jan. 20, 1967〕。
3) 〔Siddall, Cross 等: JACS. **88**, 862 (1966): Karlson. Hoffmeister 等: Chem. Ber. **98**, 2394 (1965)〕。

units/mg。

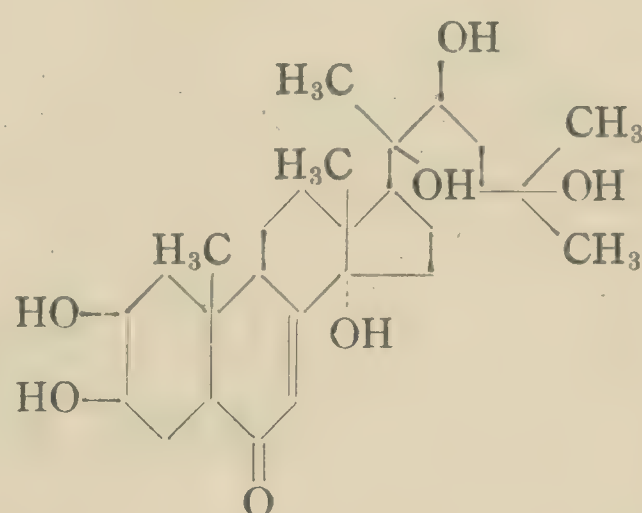
(2) **蠶固酮 Ecdysterone** (20-Hydroxyl ecdysone; Δ^7-5β-Cholesten-2β, 3β, 14α, 20, 22β_F, 25-hexol-6-on): [1]

$C_{27}H_{44}O_7$，mp. 242°，$\lambda_{max.}^{EtOH}$ 240mμ (ε=13600)。

Hoffmeister 氏最先由 *Bombyx mori* pupae 中分離而得。其 Calliphora 試驗所得的活性比 Ecdysone 强。



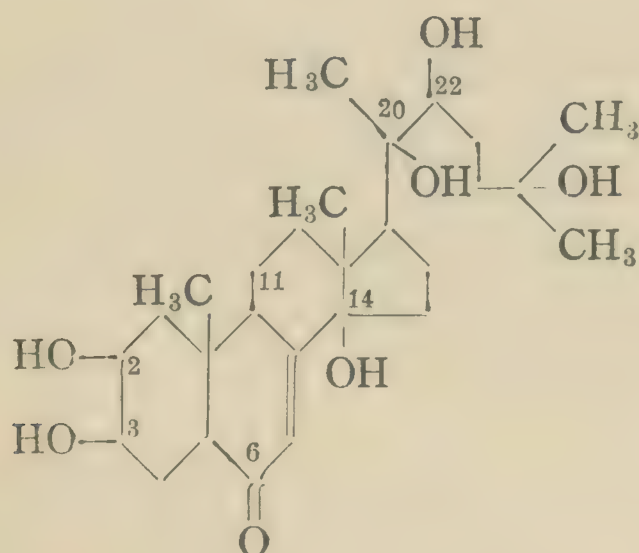
Ecdysone



Ecdysterone (Isoinokosterone)

(3) **Crustecdysone** (Δ^7-5β-Cholesten-2β, 3β, 14β, 20, 22β_F, 25-hexol-6-on): [2]

$C_{27}H_{44}O_7$，乃 Hampshire 氏自龍蝦 (*Jasus lalandei*) 分離而得。由質量光譜 (Mass spectrum, Parent ion m/e 480) 得知其比 Ecdysone 多一個羥基 (hydroxyl group)；$\lambda_{max.}^{EtOH}$ 242mμ (ε=8000)，IR 吸收在 1655cm^{-1} (KBr)。其 Calliphora 試驗爲 30,000 Calliphora 單位/mg，故活性較 Ecdysone 爲弱。

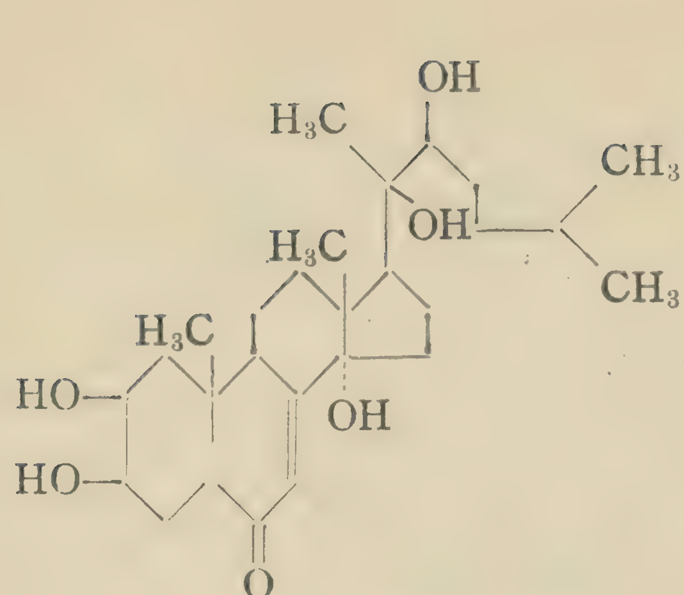


Crustecdysone

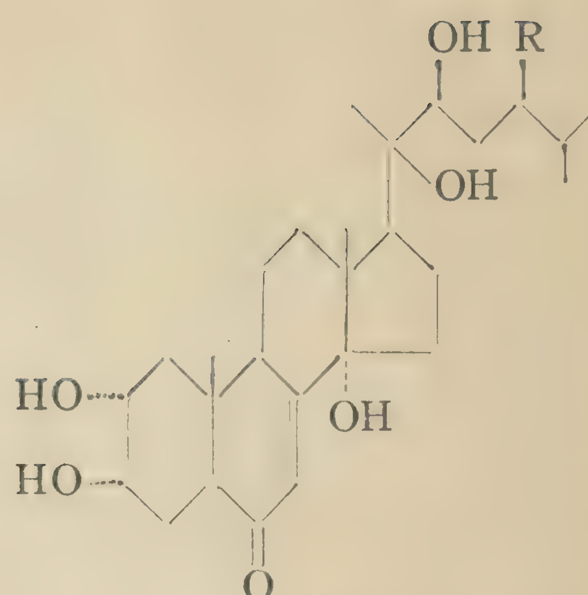
(4) **Ponasterone A** (Δ^7-5β-Cholesten-2β, 3β, 14α, 20, 22β_F-pentol-6-on): [3]

$C_{27}H_{44}O_6$，mp. 259～260° (分解)，$[\alpha]_D^{15}$ +90° (MeOH), IR(KBr) 3420,1643 cm^{-1}, UV (MeOH) 244 (12,400), 326mμ (ε=130)。分子量爲：464。乃中西等由臺灣百日青 (*Podocarpus nakaii*) 的葉分離而得。此爲第一種植物性的昆蟲蛻皮激素。

1) 〔Hocks 等: Tetrahedron Letters No. 26, 2989-2993, (1966); Hoffmeister等: Tetrahedron Letters, 33, 4017-4023 (1966)〕。
2) 〔Hampshire 等: Chem. Communication, No. 2, 37, (1966)〕。
3) 〔Nakanishi 等: Chemical Communications 915, (1966)〕。



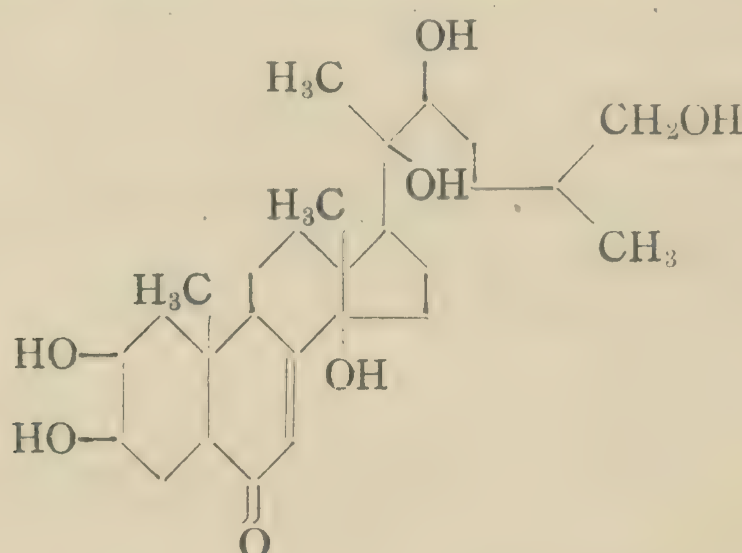
Ponasterone A



Ponasterone B* R: −H
Ponasterone C* R: −OH

(5) 牛膝固酮 Inokosterone (Δ^7-5β-Cholesten-2β, 3β, 14α, 20, 22β_F,26-hexol-6-on): [1]

$C_{27}H_{44}O_7$，mp. 255° (分解) ，分子量480，λ_{max} 243mμ：竹本常松等由日本牛膝 (*Achyranthes fauriei*) 的根部分離而得。最近又由桑葉中分離而得。



Inokosterone

(6) 異牛膝固酮 Isoinokosterone (20-Hydroxyl-ecdysone) [2]

$C_{27}H_{44}O_7$，mp. 242° (分解) ，UV $\lambda_{max.}^{EtOH}$ 244mμ (log ε=4.1089)，$[\alpha]_D^{19}$ +61.0° (c=0.1, MeOH), IR$\lambda_{max.}^{KBr}$ 3425, 1650, 1612 cm^{-1}; Liebermann-Burchard 試驗爲陽性 (紅色) 。以上皆與蠶固酮 (Ecdysterone) 相同，故兩者實屬同一化合物。其乃高橋與顏焜熒自臺灣土牛膝 (*Achyranthes obtusifolia*)[4] 及桑葉[3] (Mulberry leaves) 中分離而得。(化學構造式與 Ecdysterone 相同) 。

* 〔Nakanishi et al: Tetrahedron Letters (in press)〕.

1) 〔Farumashia Vol. 3, No. 3, 132 (1967); 竹本、小川：藥誌 87, 325 (1967)〕。
2) 〔竹本、高橋、顏焜熒等：藥誌 (1968); 竹本、西本：藥誌，87, 325 (1967)〕。
3) 〔竹本、小川、西本、平山、谷口：藥誌 87, 748 (1967)〕。
4) 〔竹本、高橋、顏等：第七回日本藥學會東北支部總會講演 Oct. 1, (1967)〕。

第五十一章 生 物 鹼[1]
Alkaloids

1. 生物鹼的概說
Introduction of Alkaloids

生物鹹乃是由植物體中發現的鹽基性含氮化合物的總稱，爲1819年 Meissner 氏首先命名的，稱爲 Alkaloid（=alkali+oides，類似鹽基性的物質也。），其極具顯著的生理作用，味極苦，可與酸結合而成鹽類，通常微量卽可引起顯明的藥理作用。1806年德國藥師 Friedrich Wilhelm Sertürner 於雅片的水浸液中加氨（Ammonia）靜置後，發現有强烈痲醉性的結晶析出，稱爲 Morphium（=Morphius，卽希臘神話中的睡神）或稱爲 Morphine，此卽爲最初被發現的生物鹼（Alkaloid），同時其生藥有效成分的結晶亦被分離出，含有生物鹼的植物大多數在藥用上都佔極重要的地位。自此以後，各種生藥中的生物鹼陸續被發現；1886 年 Liebig 氏以化學方法合成 Conüne，乃開生物鹼合成的先例，由此而發現多數的生物鹼有以人工合成的可能。

多數的生物鹼爲含有碳、氮的異節環化合物，其構造甚爲複雜，但有些如痲黃素（Ephedrine）其構造則爲較簡單的苯烷基胺（Phenyl-alkylamine）；天然物質中，含有鹽基性氮者，如由脂肪族胺，氨基酸衍化出來的鹽基性化合物，或蛋白質及其分解產物，嘌呤（Purine）的衍化物等能列入生物鹼的範圍，而含碳環的胺類（如 Mezcaline, Colchicine, Trigonelline 等）按其化學構造則可列爲生物鹼。

2. 生物鹼的分布
Distribution of Alkaloids

含有生物鹼的植物，分佈極廣，目前已知者約有40科之多。在隱花植物，裸子植物及單子葉植物中亦可發現，然雙子葉植物中含量更多，如罌粟科（*Papaveraceae*），茄科（*Solanaceae*），防己科（*Menispermaceae*），小蘗科（*Berberidaceae*），茜草科（*Rubiaceae*），豆科（*Leguminosae*），毛茛科（*Ranunculaceae*）及芸香科（*Rutaceae*）等，此外，夾竹桃科（*Apocynaceae*）的 *Rauwofia* 屬，菊科（*Compositae*）的 *Senecio* 屬等亦常見。唇形科（*Labiatae*），薔薇科（*Rosaceae*）等則尚未發現含有生物鹼；至於單子葉植物類（*Monocotyledoneae*），如百合科

1) 〔Henry: The Plant Alkaloids (Churchill, 1949); Seka: Klein Ⅳ. 476 (1933); Manske: The Alkaloids Chemistry and Physiology Ⅰ～Ⅴ (Acid. Press, 1950～55); Paech, Tracy: Moderne Methoden der Pflanzenanlyse (1956); 日：アルカロイド化學，化學之領域，10, 307 (1956)〕.

(*Liliaceae*)，石蒜科 (*Amaryllidaceae*)，牻牛兒苗科 (*Geraniaceae*)，蘭科 (*Orchidaceae*)、棕櫚科 (*Palmae*)，百部科 (*Stemonaceae*) 及裸子植物綱 (*Gymnospermae*)，如麻黃科 (*Ephedraceae*)，紅豆杉科 (*Taxaceae*) 亦存有生物鹼；子囊菌類 (*Ascomycetes*) 中的麥角 (Ergot) 亦然。

生物鹼在植物的莖、葉、種子、果實、樹皮、根等部位均存有，但在同一植物中，於其特定部位中存有多量的生物鹼，例如金雞納鹼 (Chinin, Quinine) 之存於金雞納皮 (Chinae cortex)，吐根鹼 (Emetine) 之存在於吐根 (Ipecacuanha) 的根，其他部位則含量較少。生物鹼並不一定在該部位生成，如香烟的菸鹼 (Nicotine) 係在根部合成後轉至葉部的，韓國牽牛子 (Pharbitis) 在根及一部分在葉亦可合成；又在同一部位生物鹼的含量亦受季節變化的影響，例如莨菪(*Scopolia japonica* Maxim.) 在春初時莨菪鹼 (Hyoscyamine) 的含量最多。

植物細胞液中的生物鹼幾乎均與有機酸結合而成種種的有機酸鹽，如草酸、醋酸、乳酸、蘋果酸、枸橼酸、酒石酸等植物酸之與生物鹼結合，有些植物體中的生物鹼皆與特定的酸結合，如罌粟中的 Fumalic acid，黎蘆(Veratrum)中的 Veratric acid, Sebacic acid，烏頭 (Aconitum) 類中的 Aconitic acid，白屈菜 (Chelidonium) 中的 Chelidonic acid ，雅片中的 Meconic acid 等是也。

在一種植物中，通常主要的生物鹼與次要的生物鹼同時存在，其在化學上往往成近緣關係，這種事實在生物鹼構造的研究上很重要，可使其研究問題簡易化。次要生物鹼的研究亦常可用確定主要生物鹼構造決定法研究之。具有簡單構造的生物鹼常見於植物學上遠緣植物中，但複雜的生物鹼大多數見於特定植物種屬中，因此可作爲該種屬植物特徵之一指針。

3. 生物鹼的一般性質
General Properties of Alkaloids

生物鹼大多與酸結合成鹽，且帶有苦味，大部呈無色的結晶；但吐根素 (Emetine) 之游離生物鹼呈無晶形；毒芹素(Conüne)，菸鹼(Nicotine)，檳榔鹼(Arecoline)及石榴皮鹼(Pelletierine)等呈液狀，在減壓或常壓上可蒸餾出來（具有揮發性特異臭味）；亦有可得結晶鹽者，如小蘗鹼 (Berberine) 鹽類則呈黃色。

游離的生物鹼通常難溶於水，尤難溶於鹼，可溶於 Et_2O、EtOH、$CHCl_3$、Benzene 等有機溶劑；但與無機酸或有機酸結合成鹽後，則易溶於水，不過難溶於或不溶於 Et_2O 、Benzene，而嗎啡 (Morphine) 因有酚羥基 (Phenolic —OH group)，故可溶於 NaOH 或 KOH；小蘗鹼鹽酸鹽(Berberine・HCl) 難溶於鹽酸酸性液。大部份生物鹼含有一個或數個不齊碳，故在光學活性上，大多數呈左旋性，但亦有不活性者；如罌粟鹼 (Papaverine)。生物鹼的游離鹽基及其鹽類在極稀薄之水溶中，可與生物鹼的沉澱試藥作用生成難溶性的化合物或形成複鹽而沉澱，故可利用此法來預測生物鹼之存在；但蛋白質、胺及其他非生物鹼類之氮化物有時亦可沉澱，因此沉澱的生

成並不能確證生物鹼的存在。

生物鹼沉澱試藥：[1]

a. **Meyer 試液**（碘化汞鉀試液）：

$HgCl_2$ (1.358gm.)＋KI(5gm.)＋H_2O－－→全量100ml. 若爲弱酸性生物鹼溶液，則有無色或類黃色之沉澱析出，此沉澱可爲鹼性，鹼土類金屬的氫氧化物或碳酸鹽所分解。

b. **Dragendorff 試液**（碘化鉀．鉍試液）：

A 液：次硝酸鉍〔Bismuth subnitrate, Bi $(OH_2)NO_3$〕0.85gm.＋蒸餾水 40ml.＋冰醋酸 (Glacial acetic acid) 10ml. 混溶而得。B液：碘化鉀 (KI) 8gm.＋蒸餾水 20ml. 溶解而得。臨用前取A液 5ml.，B液 5ml.，醋酸 20ml. 與水 100ml. 混合後使用。

c. **苦味酸試液** (Picric acid T.S.)：

即爲苦味酸的飽和水溶液。加入生物鹼的微酸性溶液則有黃色沉澱生成，以氫氧化鉀可以分解之。

d. **鞣酸試液** (Tannic acid T.S.)：

鞣酸 1gm.＋EtOH 1gm.＋H_2O 8gm. 混溶而得。多數的生物鹼皆能沉澱，靈敏度低；此試液亦能使配醣體 (Glycoside) 沉澱。

e. **氯化鉑試液** (Platinic chloride T.S.)：

H_2PtCl_6 10%水溶液，可與二分子的生物鹼生成複鹽。

f. **氯化金試液** (Auric chloride T.S.)：

$HAuCl_4$ 5～10%水溶液。此試液可與生物鹼之濃中性溶液生成黃色～紅色的結晶性複鹽。以水，EtOH 可再結晶之。

g. **昇汞試液** ($HgCl_2$ T.S.)：

HgCl 5%水溶液，與生物鹼作用能析出無色～類黃色沉澱，能以醋酸分解之。

h. **Picrolonic acid 試液：**

Picrolonic acid 的 N/10 EtOH 溶液。

i. **Sonnenschein 試液**（磷鉬酸試液，$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ T.S.）能使生物鹼的酸性溶液呈白～黃色之沉澱，再加氨水則呈青色。

j. **Bouchardat 試液** ($I_2 \cdot KI$ T.S.)：

I_2 0.5gm.＋KI 1.5gm.＋H_2O 25ml. 混合而成。能使生物鹼生成褐色～暗褐色的沉澱。

上述的試液無法使各種生物鹼皆產生沉澱，故欲知沉澱之有無必須用數種沉澱試液檢查之。

生物鹼之呈色試藥：[2]

a. **Erdmann 試藥：**

1) 〔K. Peach, M.V. Tracey: Morderne Methoden der Pflanzenanalyse Vol. Ⅳ p. 337 (1955)；宮道悅男：植物成分研究法 406 (廣川書店，1962)〕

2) 〔津田、宮木：植物鹽基 50 (廣川書局，1953)；實驗化學便覽： 523, 526 (共立出版，1954)〕.

30% HNO_3 (10滴) 加水 100ml. 混合，取10滴與濃硫酸 20gm. 混合而成。

b. Fröde 試藥：

用時以濃硫酸 100ml. 溶解鉬酸銨 (Ammonium molybdate) 0.1gm. 而得。

c. Mandelin 試藥：

以濃硫酸 500gm. 溶解釩酸銨 (Ammonium vandate) 1gm. 而製得(必須新配製的)。

d. Mecke 試藥：

以濃硫酸 100gm. 溶解亞硒酸 (Selenious acid) 0.5gm. 而製得。

e. Marquis 試藥：

40%甲醛液 (Formalin) 3 滴加濃硫酸 3ml. 混合而成 (臨用時配製)

f. 其他還有硫濃酸、濃硝酸等等。

以上的呈色試驗必須在精製純品的條件下使用。因爲不純品則不顯色。

4. 生物鹼的抽取、分離及精製

Extraction, Isolation and Purification of Alkaloids

(1) 抽取法：

一般生物鹼在游離狀態時，易溶於有機溶劑，與酸結合成鹽後則呈水溶性，依此特性分離生物鹼極方便 (但中性及酸性者除外)；但抽取特別的生物鹼或使用特殊材料時，則抽取分離法稍有差別，通常有下列諸法：

(1) **蒸餾法：**

若爲揮發性生物鹼時，則加 NaOH, $Ca(OH)_2$ 溶液於試料中，使呈强鹼性後，再用水蒸汽蒸餾，即可分離出生物鹼。(例如菸鹼 Nicotine)。

(2) **浸出法：**

(a) 材料以水、MeOH、EtOH 或鹽酸酸性乙醇等抽取；有溫浸及冷浸二種抽取法，前者的抽出效率較優，但比後者抽出更多的其他植物成分，且易使物質分解，應注意之 (例如 Aconitine 的 Ester alkaloid 則限用冷浸法)。酸通常用 HCl、H_2SO_4，對酸敏感者則用醋酸、酒石酸等。生物鹼成鹽後，可溶於水浸液，將此浸液濃縮後，先將析出的醣、脂質等濾去，然後將濾液放置待結晶之析出。或濃縮液加 Na_2CO_3、$Ca(OH)_2$ 等鹼性化後，用 Et_2O、$CHCl_3$、Benzene、CCl_4、Amylalcohol 等有機溶劑振盪抽取後，則生物鹼成游離鹽基移行至有機溶劑中，再度用酸性水溶液轉溶，經濃縮即可析出生物鹼鹽之粗結晶；必要時，此轉溶操作可返覆多次以精製之。

(b) 材料加石灰乳，NaOH 與少量之氨水、碳酸鉀溶液的稀溶液混合後，直接用 Et_2O、$CHCl_3$、Benzene 等有機溶劑抽取。將之用酸性之水振盪，使生物鹼移行至水，再使之成鹼性，使鹽基沉澱或轉溶於有機溶劑，而得粗製的生物鹼。在酸性溶液中的生

物鹼比在游離狀態者易得到結晶，且對熱較安定。粗生物鹼可用再結晶法或其他適當方法精製之（使用脫色碳時，較多量之鹽基易被吸着，故須注意）。若欲得到游離基，將該鹽的水溶液加碳酸鉀（K_2CO_3）使之成鹼性後，再加 Et_2O、$CHCl_3$ 抽取。

(3) **沉澱法：**

材料加醋酸性水浸出後，將浸液加 I_2–KI 液，Picric acid, Tannic acid 等生物鹼沉澱試液，使之沉澱，將沉澱物與 Na_2CO_3、NaOH 等混合而使生物鹼游離出（使用 Tannin 時，應加 Pb、Zn、Mg 等氫氧化物或碳酸鹽，然後加溫），再用適當的溶劑振盪抽取出。加 I_2– KI 溶液時則生成生物鹼的碘化物。

(2) 分離及精製：

(1) 將濃縮的抽取液放置後所析出的粗結晶，再結晶之。

(2) 將 Et_2O、Benzene、$CHCl_3$ 等有機溶劑抽出後所得的抽取液加 HCl 或硫酸酸性之水，振盪，使生物鹼移行至酸性水後，則加 Na_2CO_3、NaOH 液等，使成鹼性，而析出的鹽基再以 Et_2O, Benzene 等振取，將此有機溶劑層再加酸性水振盪，如此返覆操作數次，最後把有機溶劑蒸發掉。

(3) 再結晶法，層析法（Chromatography），離子交換法（Ion exchange method）等。層析法往往爲極有效的分離法，但應注意到結晶母液中尙含有異種生物鹼之可能。（這些方法乃多種生物鹼混合時，利用各種溶劑或有機酸，依其溶解度的差異而分離之。）

5. 濾紙層析法應用於生物鹼測定 [1]

Applied to Detect Alkaloids by Paper Chromatography

(1) 展開溶劑：

通常用酸性溶劑分離較用中性、鹼性者爲佳；因在中性或鹼性溶劑中，生物鹼成難溶於水的游離狀態，上昇時則點跡（Spot）易集近於溶劑的先端，如 Choline, Acetylcholine 這種能完全解離的强鹽基或 Caffeine 等的嘌呤鹽基（Purine base），其爲幾乎不能解離之極微弱鹽基，可用 Butanol, Benzene, Isoamylalcohol, Phenol 等中性溶劑分離之。但大多數的生物鹼僅部份解離（$10^{-3}>K>10^{-10}$），故於中性溶劑中，常有尾跡（Tailing）的生成，例如鹽酸鹽的點跡（Spot）在其展開中，因鹽酸的解離出，使點跡拉長成尾跡（Tailing），致其分離困難。在酸性溶劑中時，生物鹼鹽類之解離被抑制，而成水溶性之鹽，上昇至適當位置且呈現明顯的點跡；但如黃嘌呤鹽基（Xanthine base）這一類，則與液性無關，而可得明確的點跡，這種相互的分離，說不定用鹼性溶劑更佳。現在，生物鹼的分離最常用的展開劑爲含有適當比例之水飽和丁醇（Butanol）的醋酸或鹽酸。

1) 〔Gore: JPP. 4, 803 (1952)；橋本：藥誌 71, 436 (1951)；藥學之進步 2, 119 (1953)；山口一孝：植分法 516 (1958)〕

若有尾跡 (Tailing) 生成時，則加酸或鹽基當作溶劑，可使之分離完全：例如，*n*-Butanol·HAc·H_2O (4：1：5)，加醋酸之 Propanol·H_2O (2：1); *n*-Butanol, · 94% EtOH·0.5*N*·HAc (6：2：3), 或 *n*-Butanol, Pyridine, H_2O (4：1：5); EtAc、H_2O、Pyridine 等皆被採用。亦有以安息香酸濕潤含有 4 % Formamide 的濾紙，乾燥後用 CCl_4：$CHCl_3$：Benzene (7：2：1) 展開之。

其他特殊的方法，例如濾紙以緩衝液濕潤之，再用 *n*-Butanol、HAc、H_2O 等展開之法，稱爲緩衝濾紙層析法 (Buffered paper chromatography)。若於每隔 2cm 的濾紙上滴加 pH 值小的各種緩衝劑使其作階段性的滲入展開，此法稱爲多數緩衝濾紙層析法 (Multi-buffered paper Chromatography)。還有用濾紙電泳法 (Electrophoresis) 來分離生物鹼者。[1]

(2) 檢測法：

多數的檢測試藥前已提及，現在就舉數種代表性者來說明，其中最常用者計有：

(1) **Dragendorff 試藥**：以噴霧方式檢測。生物鹼存在部分呈橙色～紅色。

(2) **Sonnenschein 試藥** (Phosphomolybdic acid reagent)：生物鹼的點跡呈鉬青色 (Molybdenum blue)。但對 Caffeine, Theobromine, Theophylline 等的檢測不大靈敏。

(3) **碘化鉑鉀試藥**：

使濾紙呈粉紅色，而生物鹼的點跡則呈藍～紫黑色。通常 5～10γ 即可檢測，但麻黃素 (Ephedrine) 則難檢出。

(4) 紫外線下螢光檢測法：

此檢測法對生物鹼的檢測很靈敏。檢測量大約 50γ 以上，而對 purine 鹽基更靈敏，Caffeine, Theobromine, Theophylline 須 5γ, Xanthine 只須 1γ 即可確認，故此法爲確認 Purine base 的最好方法。[2]

6. 生物鹼的分類[3]
Classification of Alkaloids

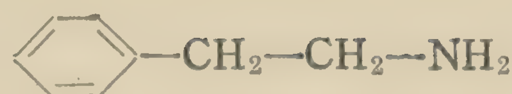
生物鹼的構造複雜 (凡含有N的有機性植物鹽基皆稱爲生物鹼)，故依據其化學構造上的基本骨架來分類比較方便。

1) 〔Munier: BSCB. **31**, 1144 (1939)；吉谷譯：藥研 **23**, 299 (1958)；落合，奥田：Ph. B. **1**, 266 (1953); 田中，須川：藥誌**72**, 616, 620 (1952); Brindle: J.P.P. 3, 793 (1951); Wegner: Naturwiss. 40, 580 (1953); Schmall: Ana. Ch. **28**, 1373 (1956)；金子：藥誌 **78**, 512 (1958)；刈米、橋本：藥誌 **73**, 301 (1953)；刈米、井上：藥誌 **74**, 301 (1954); **76**, 625 (1956)；渡邊、內山：藥誌 **77**, 807 (1957)〕

2) 〔Munier; BSCB. **33**, 848 (1951); Chargaff: JBC. **176**. 703 (1948)；刈米、井上：藥誌 **76**, 629 (1956)〕

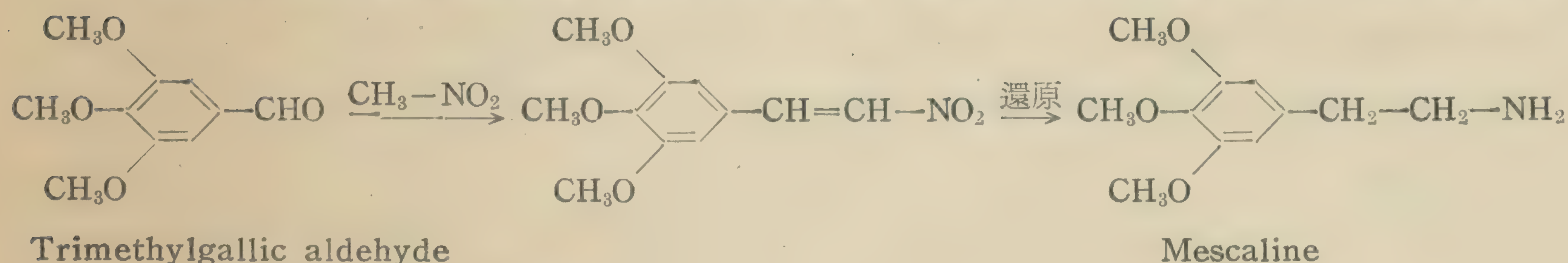
3) 〔T.H. Heng: The Plant Alkaloids (1913)〕

(1) 苯乙胺類 (Phenylethylamines):



(1) 麥司卡林 Mescaline (Mezcaline):[1]

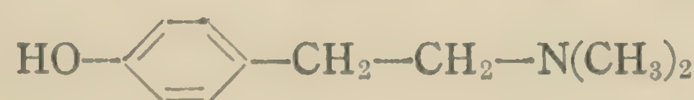
$C_{11}H_{17}O_3N$，mp. 36，bp_{12} 180°；HCl 鹽呈針晶狀，mp. 181°；自 *Anhaloninum Lewinii, A. williamsii* 開花全株分離而得。(土名稱 mescal buttons, peyote)。服用後則抑制大腦的機能，喪失時間的感覺，引起顯明的色彩幻覺。其亦可由合成獲得：



Trimethylgallic aldehyde Mescaline

(2) 麥芽鹼 Hordenin (Anhaline):[2]

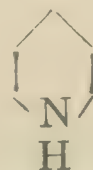
$C_{10}H_{15}NO$，mp. 118°，bp_{11} 173°，易溶於 EtOH、$CHCl_3$，Et_2O，難溶於 Benzene、Toluene、Xylene，幾乎不溶於石油醚。自大麥芽，*Ariocarpus fissuratus* K. Schum 分離而得。昔用作心肌刺激劑，微量作爲腸弛緩劑，大劑量則爲腸刺激劑。



(2) 吡啶及六氫吡啶類 (Pyridine and Piperidine):



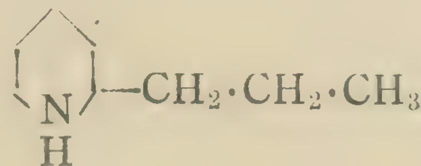
Pyridine



Piperidine

(1) 毒芹素 Coniine (Conicine; α-n-Propylpiperidine):[3]

$C_8H_{17}N$，油狀物，bp. 166～167°，$[\alpha]_D^{19}$+16°，爲Hemlock〔*Conium maculatum* L. (*Umbelliferae*)〕之有毒成分。可致中樞神經痲痺，尤其是運動神經末端的痲痺，因呼吸痲痺而中毒死亡。

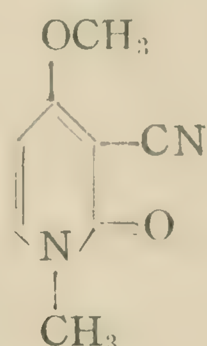


(2) 蓖麻鹼 Ricinine:[4]

$C_8H_8O_2N_2$，針晶，mp. 201.5°，170～180°/20mm. 昇華，難溶於水、EtOH、

1) 〔Späth: Mon. 49, 129, 144 (1919); 66, 327 (1935); Slatta: Ber. 67. 1106 (1934); Kindler: Ar. ph. 270, 410 (132); Hahn: Ber. 67, 696 (1934); 71, 2141 (1938); Benington: JACS 73, 1353; Tsao: 73, 5495 (1951)〕
2) 〔Barger: JCS 95, 2193 (1909); Raoul: Compt.Rend. 204, 74 (1937).〕
3) 〔Kaller: Mon. 47, 393 (1926)〕
4) 〔Böttcher: Ber. 51, 673 (1918); Späth: Ber. 56, 880, 2454 (1923)〕

$CHCl_3$、Et_2O；呈中性，無法與酸結合成鹽。存於 *Ricinus communis* L. (*Euphorbiaceae*) 的種子，葉中。毒性微弱。



(3) **石榴皮鹼 Pelletierine** (Punicine; β-Piperidyl-propionaldehyde) [1]

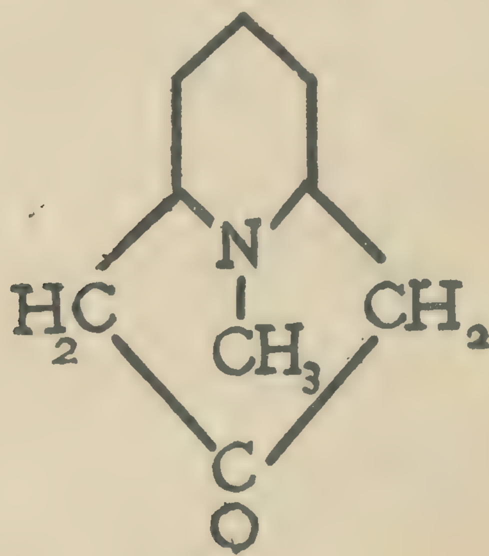
$C_8H_{15}NO$，漿液狀，bp 195°，bp_{21} 106°，自 *Punica granatum* L. (*Punicaceae*) 的根皮、幹皮分離而得。其游離鹽基甚不安定，還原則生成 Coniine。其與 Pelletierine tannate 皆用作蠕蟲驅逐劑。副作用爲散瞳、頭痛、嘔吐、下痢、痙攣、視力障害等。

最近 Mortiner (JCS **1957**, 3967) 等否定了 Hess 氏所定的構造式，應爲：



Pelletierine Isopelletierine

而假石榴皮鹼 (Pseudopelletierine), $C_9H_{15}NO$，柱晶，mp. 54°，bp. 246°，無藥效。[2]



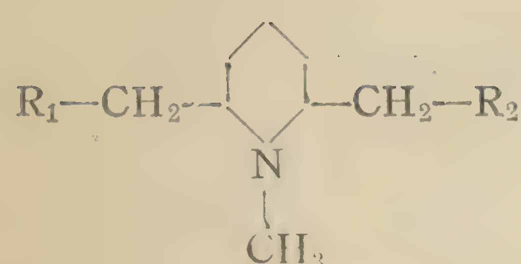
(4) *l*-山梗菜鹼 *l*-**Lobeline** (Inflatine)：[3]

$C_{22}H_{27}NO_2$，針晶，mp. 130～131°，$[\alpha]_D^{15}$ −43° (EtOH) (其 HCl-salt mp.180°)；微溶於水、石油醚，可溶於熱 EtOH 、$CHCl_3$、Et_2O、 Benzene 。係自 *Lobelia inflata* L. (*Lobeliaceae*) 的全草 (0.03%) 分離而得。經 CrO_3 氧化而得 Lobelanine，若經接觸還原則得 Lobelanidine。爲呼吸中樞興奮劑。

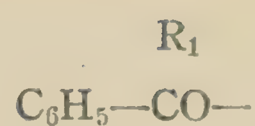
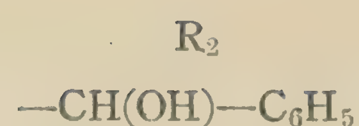
Lobelanine，$C_{22}H_{25}O_2N$，針晶，mp. 99°。

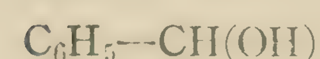
Lobelanidine，$C_{22}H_{29}O_2N$，鱗片晶，mp. 150°。

1) 〔Hess: Ber. **50**, 368, 1192 (1917); **52**, 1005 (1919): Beets: Rec. Trav. Chim, **62**, 553 (1943)〕
2) 〔Cope: Org. Syn. **37**, 73 (1957)〕。
3) 〔Wieland: Ber. **54**, 1784 (1921); Ann. **444**, 40 (1925); **473**, 83, 102 (1929): Schöpf: Nw. **30**, 359 (1942)〕。



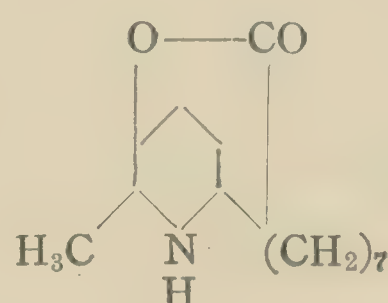
	R_1	R_2
Lobeline:	C_6H_5—CO—	—CH(OH)—C_6H_5
Lobelanine:	C_6H_5—CO—	—CO—C_6H_5
Lobelanidine:	C_6H_5—CH(OH)	—CH(OH)—C_6H_5

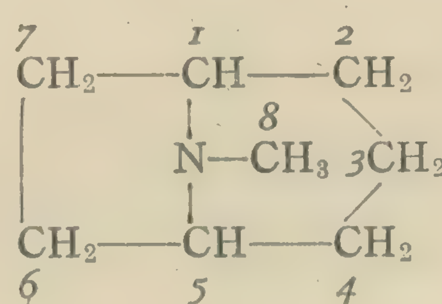

(5) **木瓜鹼 Carpaine**：[1]

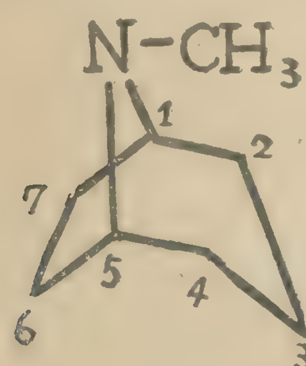
$C_{14}H_{25}NO_2$，mp. 119～120°，120°/0.05mm. 昇華，$[\alpha]_D^{21}$ +24.7° (EtOH)，略溶於水，可溶於一般有機溶劑（但不溶於石油醚）；其鹽酸鹽的 mp. 225°，可溶於水。自 *Carica papaya* L. (*Caricaceae*)的葉、種子分離而得；有殺阿米巴的作用(Amcebacidal action)，爲一種心臟毒。



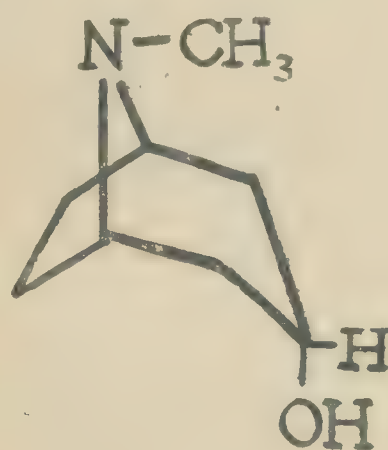
(3) 顚茄鹼類 (Tropane alkaloids)：[2]

爲 Pyrrolidine 核與 Piperidine 核的癒合環型。C^3 的 —OH 作軸的 (axial) 結合者爲顚茄酚 (Tropine)，若作中緯的 (equatorial) 結合者爲 ϕ-tropine。tropine 的 C^6～C^7 結合以O而成 ether 型者爲裂東莨菪鹼 (Scopine)。Tropine 或 ϕ-tropine 以 CrO_3 氧化而得顚茄酮 (Tropinone)。Tropinone 以 HI 與 Zn 或電解還原則又生成 Tropine 與 ϕ-tropine，若以 Na-Hg 還原則生成 ϕ-tropine。Tropine 以 Na-amylate 加熱還原則得 ϕ-tropine。

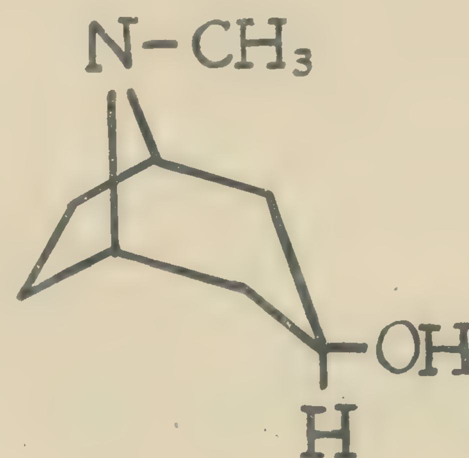




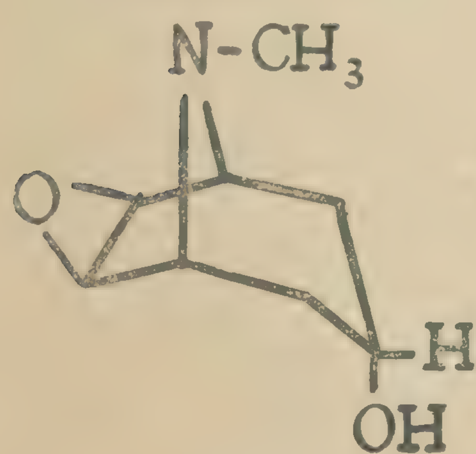
Tropane



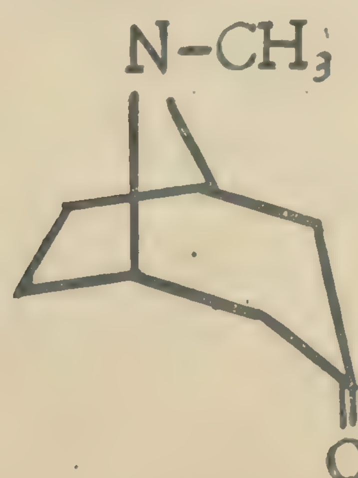
Tropine



ϕ-Tropine



Scopine

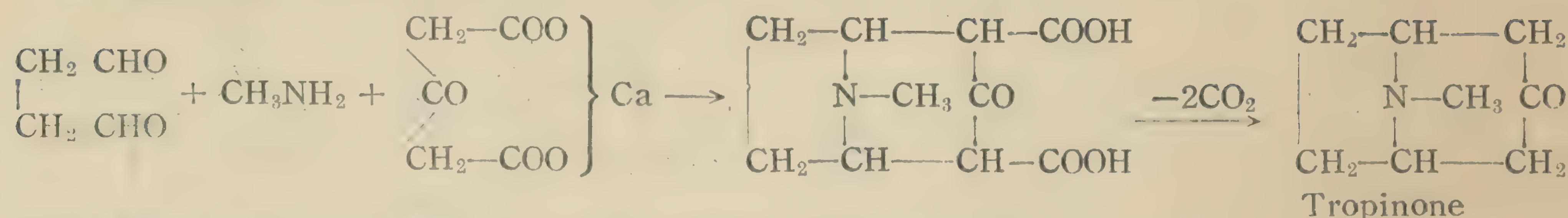


Tropinone

1) [Barger: JCS **1937**, 711, 719; Volcheck: JACS **75**, 5290 (1953); Govindachari: JCS **1953**, 2635; **1954**, 1847.]

2) [Stoll: Agw.-Ch. **66**, 376 (1954)]

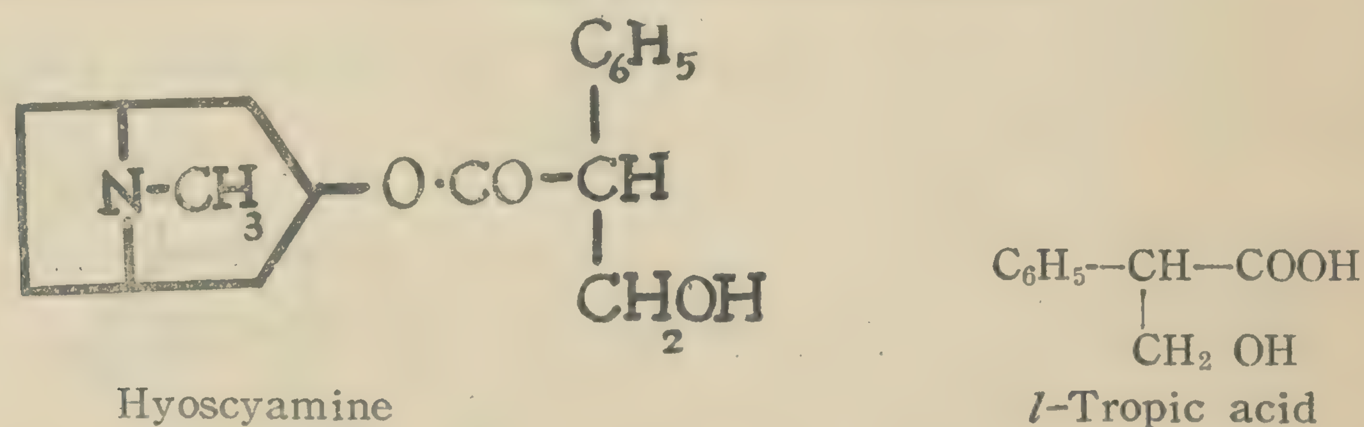
顚茄酮的合成 (Synthesis of tropinone)：[1]



(A) 顚茄酚型的生物鹼 (Tropine-type Alkaloids)

(1) **曼陀羅素 Hyoscyamine** (Tropine-*l*-tropic acid ester)：[2]

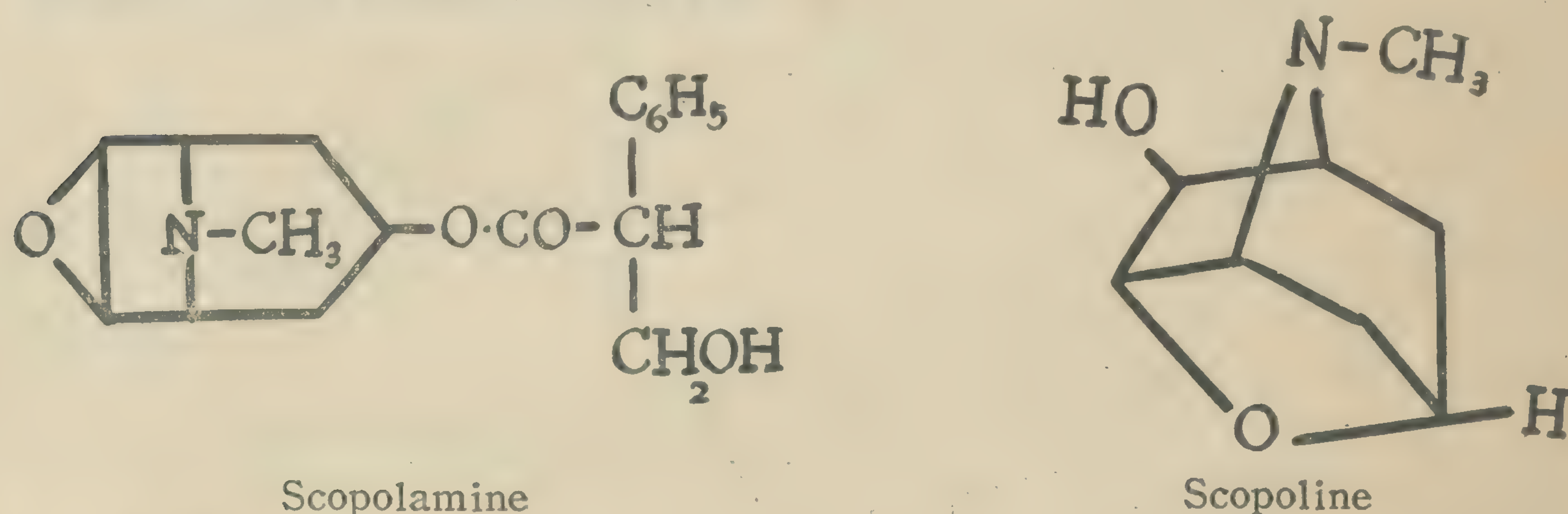
$C_{17}H_{23}NO_3$，針晶，mp. 108.5°，$[\alpha]_D^{20}$ −21.0° (EtOH)。係自 *Hyoscyamus niger* L. 等分離而得。植物生體內是以本品之形態存在；貯藏、加熱，微量的鹽基或 NH_4OH 均可使之消旋化 (Racemization) 而成阿托品 (Atropine)。若水解則生成 Tropine 及 *l*-Tropic acid。毒性較 Atropine 强 2 倍。



Hyoscyamine　　　　*l*-Tropic acid

(2) ***l*-東莨菪鹼 *l*-Scopolamine** (*l*-Hyoscine)：[3]

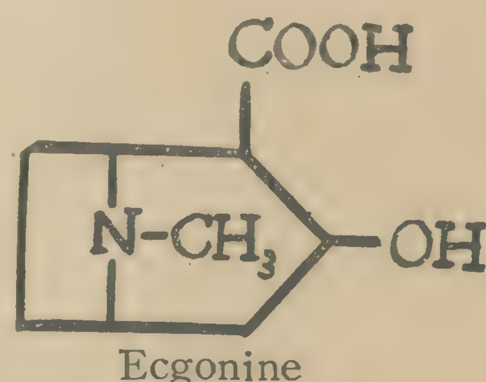
$C_{17}H_{21}NO_4$，濃厚油狀，$[\alpha]_D^{20}$ −28°，其溴酸鹽的 mp. 195° (無水)。係 *Datura alba* L., *D., metel* L. 種子中的主要生物鹼；水解卽得 Scopine 及 *l*-Tropic acid，以醇性氫氧化鉀 (Alcoholic KOH) 處理則 生成 Scopoline。鎭靜催眠作用强，與雅片生物鹼配方用於手術痲醉的補助及無痛分娩。



Scopolamine　　　　Scopoline

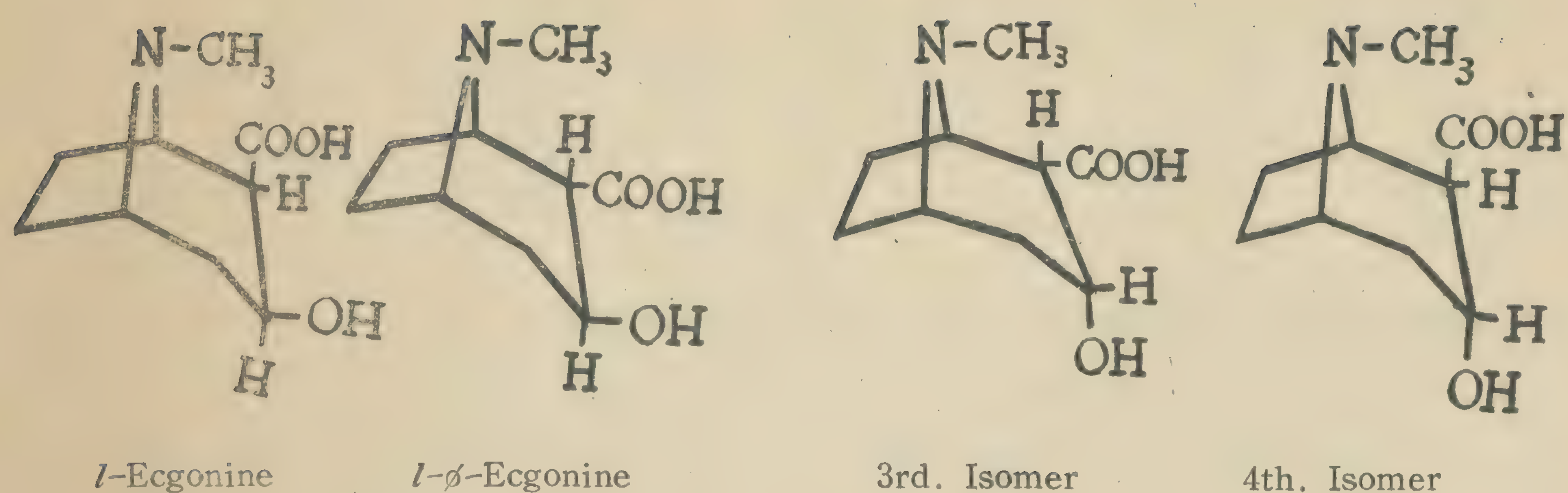
(B) 顚茄酚甲酸型的生物鹼 (Ecgonine-type Alkaloids)

Tropine 的 C^2 附加 −COOH 者稱爲 Ecgonine，計有四種異構體。主存於古柯樹科 (*Erythroxylaceae*) 的 *Erythraxylon coca, E. truxillense, E. novogranatense* 等之葉中。



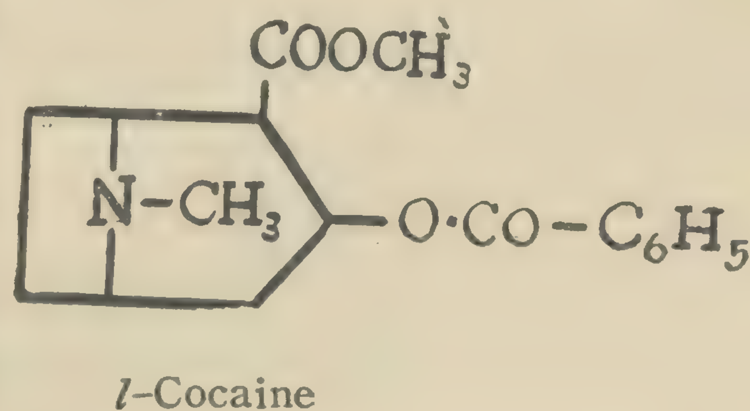
Ecgonine

1) [Robinson: JCS **1917**, 111, 762; Schöpf: Ann. **518**, 12 (1935)]。
2) [Ladenburg: Ann. **206**, 282 (1881); Dobbie: JCS. **103**, 1194 (1913)]
3) [Hess: Ber. **55**, 1985 (1922); Steffens: Ar. Ph. **262**, 211 (1924): Hamerslag: Technology and Chemistry of Alkaloids, P. 282 (New york, 1950)]

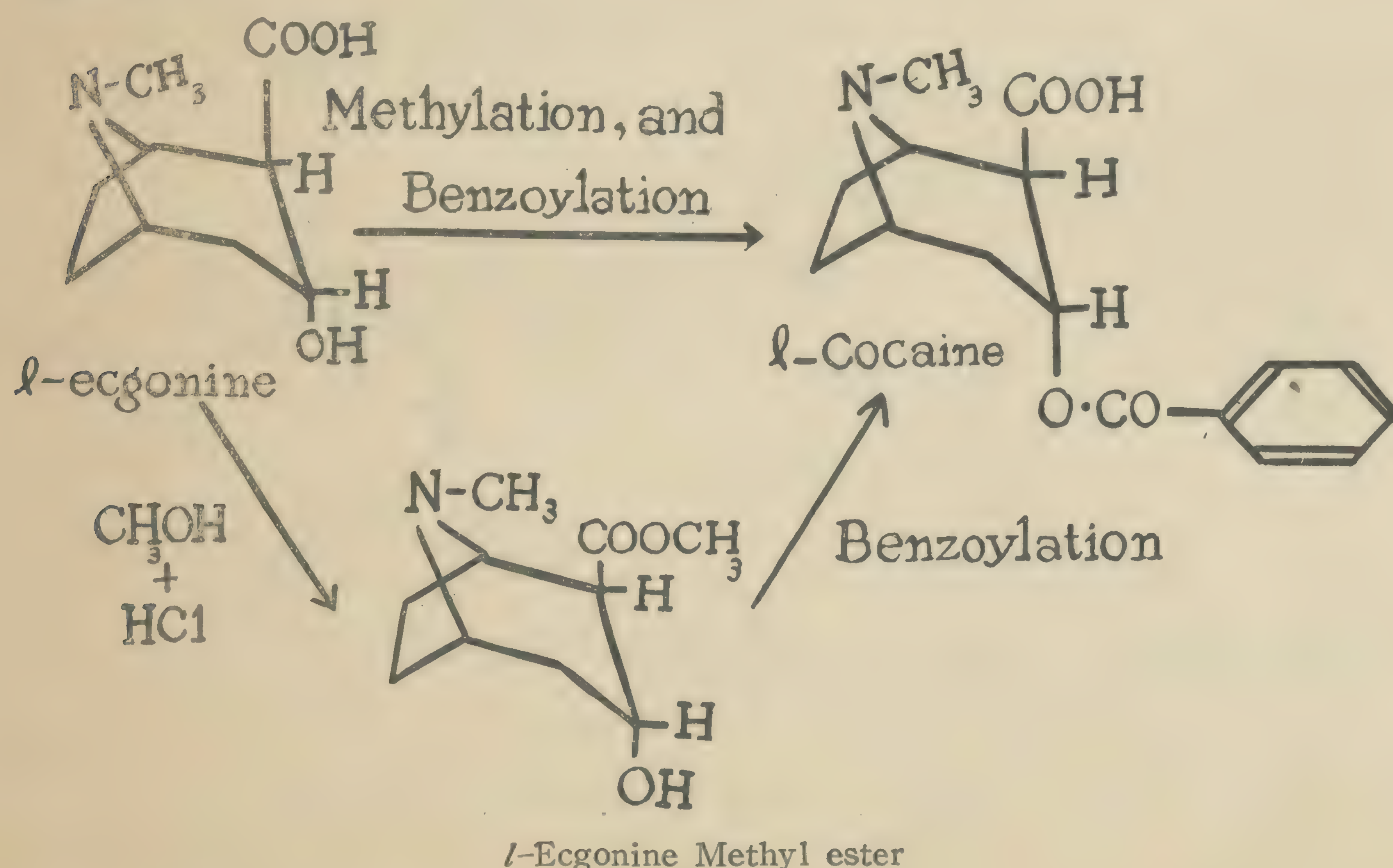


(1) *l*-古柯鹼 ***l*-Cocaine** (Benzoylmethylecgonine) : [1]

$C_{17}H_{21}O_4N$，板晶，mp. 98°，$bp_{0.1}$ 188°，$[\alpha]_D^{18}$ −35° (5% EtOH)。難溶於水，易溶於多數有機溶劑，可溶於油脂，水解則生成 Ecgonine, Benzoic acid, MeOH。古柯葉中還含有多量的 Ecgonine ester (如，Benzoylecgonine, Cinnamoylcocaine, Truxilline 等)，此總生物鹼一旦鹼化則全部生成 Ecgonine，故 Ecgonine 經甲基化(Methylation)及苯甲醯化(Benzoylation) 即可合成古柯鹼(Cocaine)。其藥理作用；使知覺神經（特別是痛覺）末梢痲痺、血管收縮、血壓增高、散瞳。其鹽酸鹽爲强烈的局部痲醉劑。



l-Cocaine



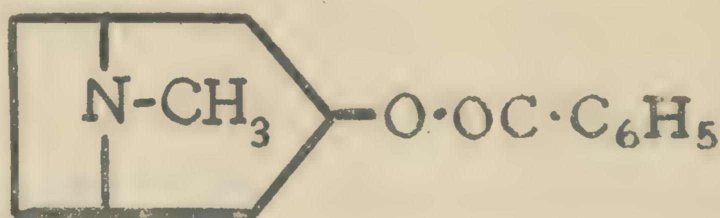
l-Ecgonine Methyl ester

(2) 託派古柯鹼 **Tropacocaine** (Benzoyl-ϕ-tropine) : [2]

$C_{15}H_{19}NO_2$，板晶，mp. 49°，其 HCl 鹽 mp. 238° (decomp.) 局部痲醉作用比古柯鹼 (Cocaine) 强，且毒性小，故常用於腰椎痲醉 (Spinal anesthesia)。無收縮血管的

1) [Willstätter: Ann. **422**, 1, 9 (1921); **431**, 111 (1923); Findlay: JACS. **76**, 2855 (1954)]
2) [Willstätter: Ber. **29**, 943 (1896)]

作用。可用以製造 Atropine。主存於爪哇古柯 (*Javanese coca*) 葉。



(4) **苯駢吡啶及異苯駢吡啶類** (Quinoline and Isoquinoline alkaloids):



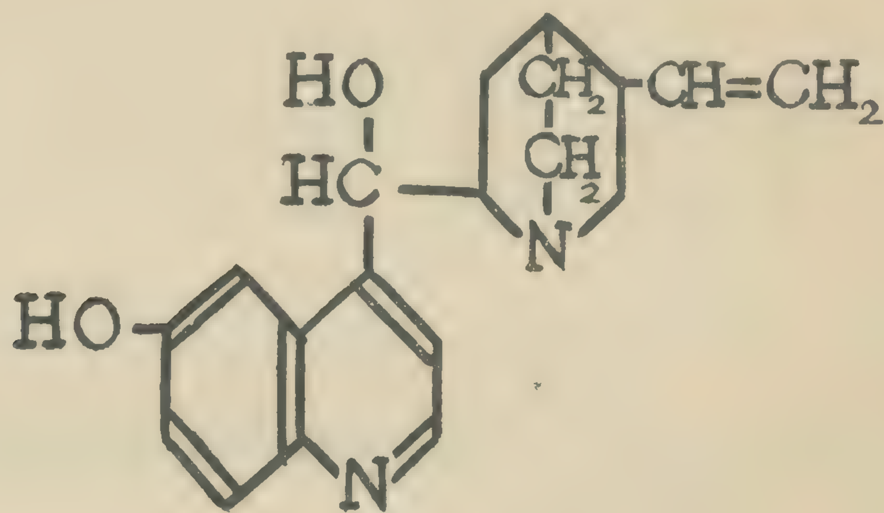
Quinoline



Isoquinoline

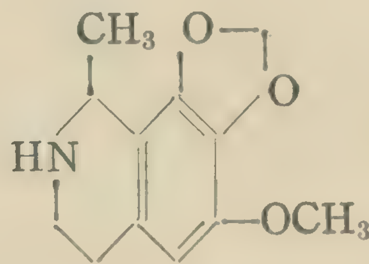
(1) **銅色金鷄納鹼 Cupreine** (Hydroxycinchonine) : [1]

$C_{19}H_{22}N_2O_2$，mp. 202°，$[\alpha]_D^{17}$ −176° (MeOH)，可溶於 EtOH, NaOH 溶液，但不溶於 NH_4OH；難溶於 H_2O, Et_2O, $CHCl_3$, Benzene ，石油醚。係存於 ***Remijia pedunculata*** Flueck (***Rubiaceae***) 的種子及樹皮中。

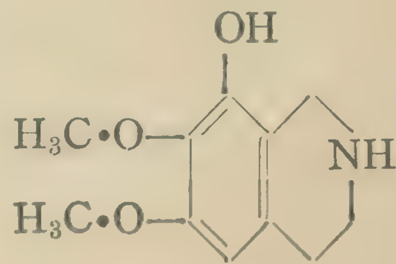


(2) **仙人掌鹼 Anhalonine** : [2]

$C_{12}H_{15}NO_3$，菱針晶，$bp_{0.02}$ 140°，$[\alpha]_D^{25}$ −63.8° (MeOH)，易溶於 EtOH, Et_2O, $CHCl_3$, Benzene，其水溶液呈中性。係自 *Lophophora williamsii* Coult. 開花全株中分離而得。



Anhalonine



Anhalamine

(3) **摩根鹼 Amhalamine** : [3]

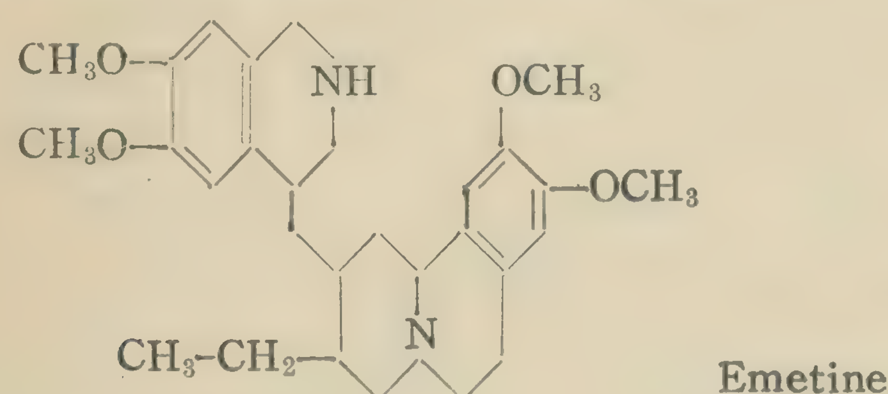
$C_{11}H_{15}NO_3$，mp. 187~188°，幾不溶於冷水，冷酒精或 Et_2O；可溶於熱水，EtOH, Acetone ，稀酸。係存於 *Lophophora williamsii* Coult. (*Anhalonium lewinii* Henn.) 的開花全株中。

---

1) 〔Schwyzer: 296 (1931); Ullmann: Aufl. Ⅲ. 215, (1953)〕
2) 〔Späth: Ber. **68**, 1663 (1935)〕
3) 〔Kauder: Ar. Ph. **237**, 190 (1899); Späth: Mon. **43**, 93 (1922)〕

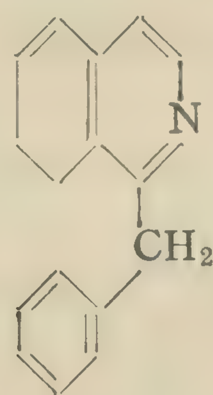
(4) **吐根鹼 Emetine :** [1]

$C_{29}H_{40}O_4N_2$，無晶形，mp. 74°，$[\alpha]_D^{20}$ −50° (MeOH)，其鹽酸鹽呈針晶，mp. 225°(decomp.)，極易溶於 MeOH, EtOH, Acetone, EtAc, Et_2O. $CHCl_3$；難溶於 H_2O，石油醚 (Petroleum ether)。主存於 *Uragoga ipecacuanha* Baill. (*Rubiaceae*) 之根 (含 2 ～ 4 %) 。其鹽酸鹽可作催吐劑及阿米巴性赤痢的特效藥，亦可作祛痰劑，因其對胃之知覺神經末梢有刺激性，故有催吐作用。



Emetine

(5) **苄基異苯駢吡啶類** (Benzylisoquinoline alkaloids):

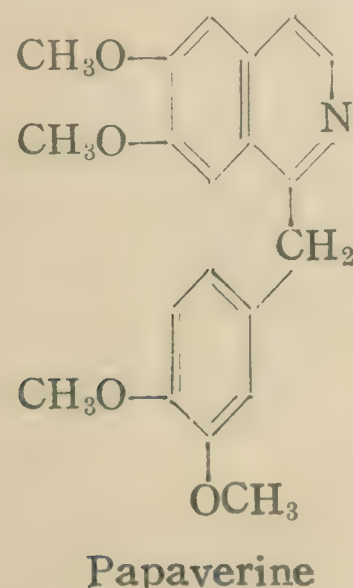


(1) **罌粟鹼 Papaverine :** [2]

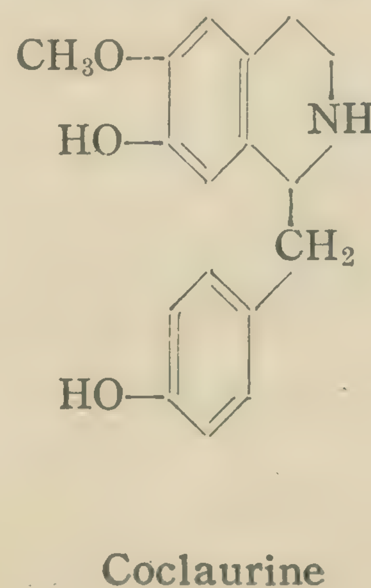
$C_{20}H_{21}O_4N$，柱晶，mp. 147° ，存於 *Papaver somniferum* 乳液 (雅片含0.8%) 。其鹽酸鹽 mp. 210°，可作鎮痙劑。

(2) **烏藥鹼 Coclaurine :** [3]

$C_{17}H_{19}O_3N$，板晶，mp. 221°，$[\alpha]_D^{29}$ −17° ，衡州烏藥 (*Cocculus laurifolius* DC.) 的葉、皮約含 2 %。與箭毒 (Curare) 相似，有肌肉弛緩的作用。



Papaverine

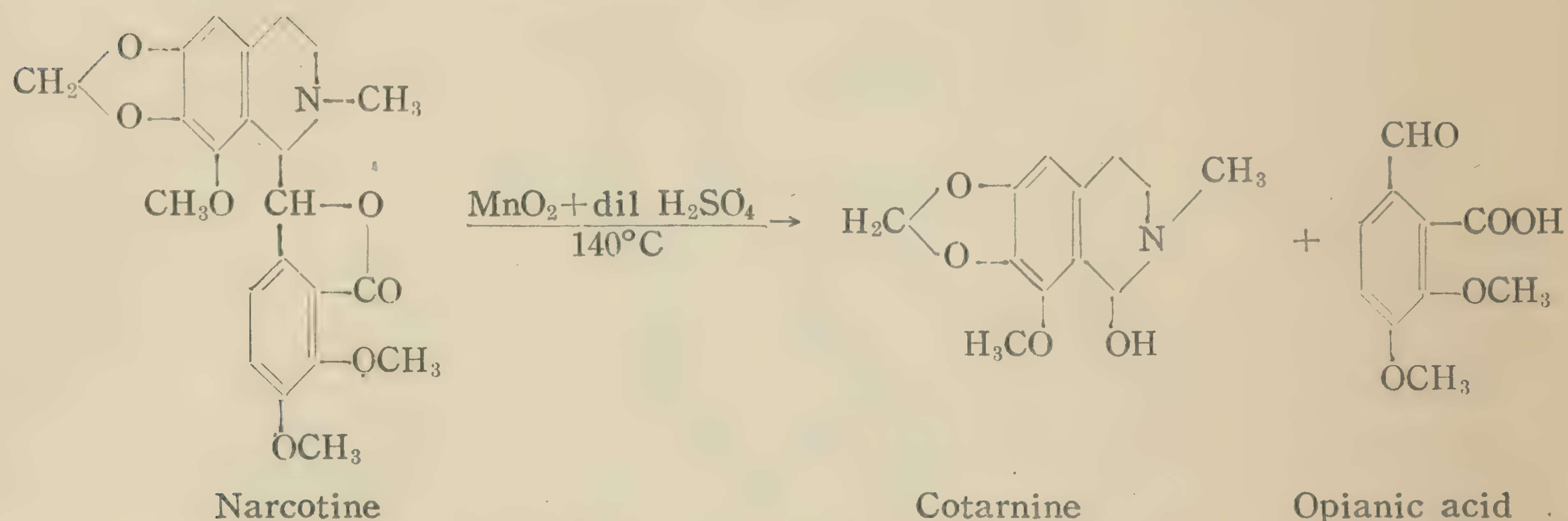


Coclaurine

(3) **那可汀 Narcotine** (Noscapine) :

1) 〔Robinson: Na. **162**, 524 (1948); Battersby: JCS. **1949**, 3207; 菅澤：藥學 **3**, 369 (1949); 化領 **5**, 68 (1951); Evstigneeva: CA. **47**, 5949 (1953)〕
2) 〔Pictet: C.r. **149**. 210 (1909); Ber. **42**, 2943 (1909); Goldberg; Chem. Products **17**, 371-4 (1954)〕
3) 〔近藤：藥誌 **45**, 876 (1915); **46**, 1029; **48**, 324, 1156, 1163; **50**, 427; 914 (1930)〕

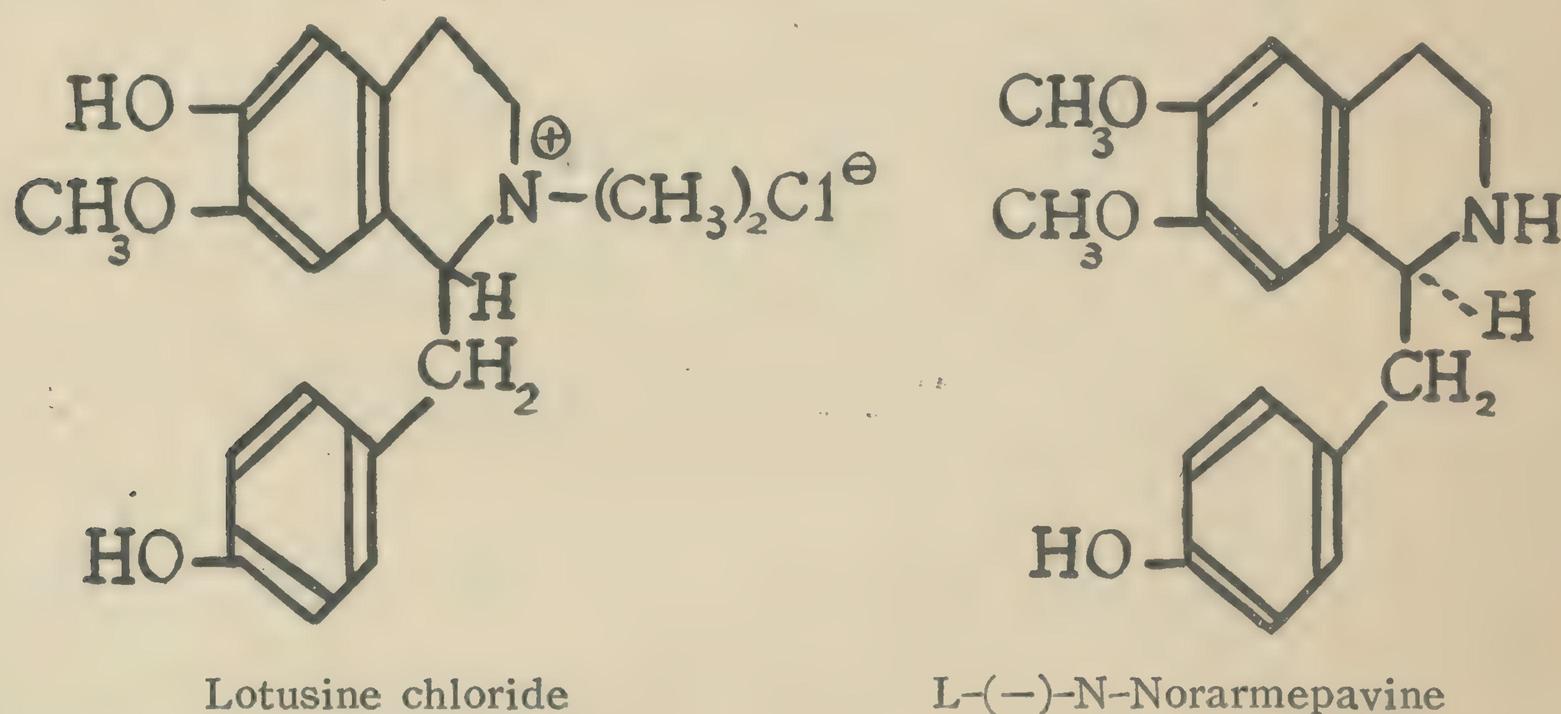
$C_{22}H_{23}O_7N$，mp. 176°，$[\alpha]_D -207°$ ($CHCl_3$)，不溶於冷鹼性液，若成鹽則可溶。雅片中含量爲 3～10%，有鎮咳作用，副作用小。若有 ZnO_2 存在，加稀硫酸並加熱，則易分解成 Cortarnine 及 Opianic acid。



Narcotine　Cotarnine　Opianic acid

(4) **Lotusine chloride:** [1]

$C_{19}H_{24}O_3NCl$，其氯化鹽 mp. 213～215°，$[\alpha]_D^{20}$ −15° (MeOH)；係自臺灣產蓮子 (*Nelumbo nucifera* Gearth.) 的胚芽分離而得，爲水溶性的 4 級鹽基。


Lotusine chloride　L-(−)-N-Norarmepavine

(5) **L-(−)-N-Norarmepavine:** [2]

$C_{18}H_{21}O_3N$，無色針晶，mp. 157～158°，$[\alpha]_D^{26}$ −30.46° ($CHCl_3$)，本鹽基易溶於 $CHCl_3$，Me_2CO，熱 EtOH，不溶於水，可溶於稀酸、稀鹼液。自臺灣大葉楠 *Machilus kusanoi* Hayata (*Lauraceae*) 的根、樹幹分離而得。

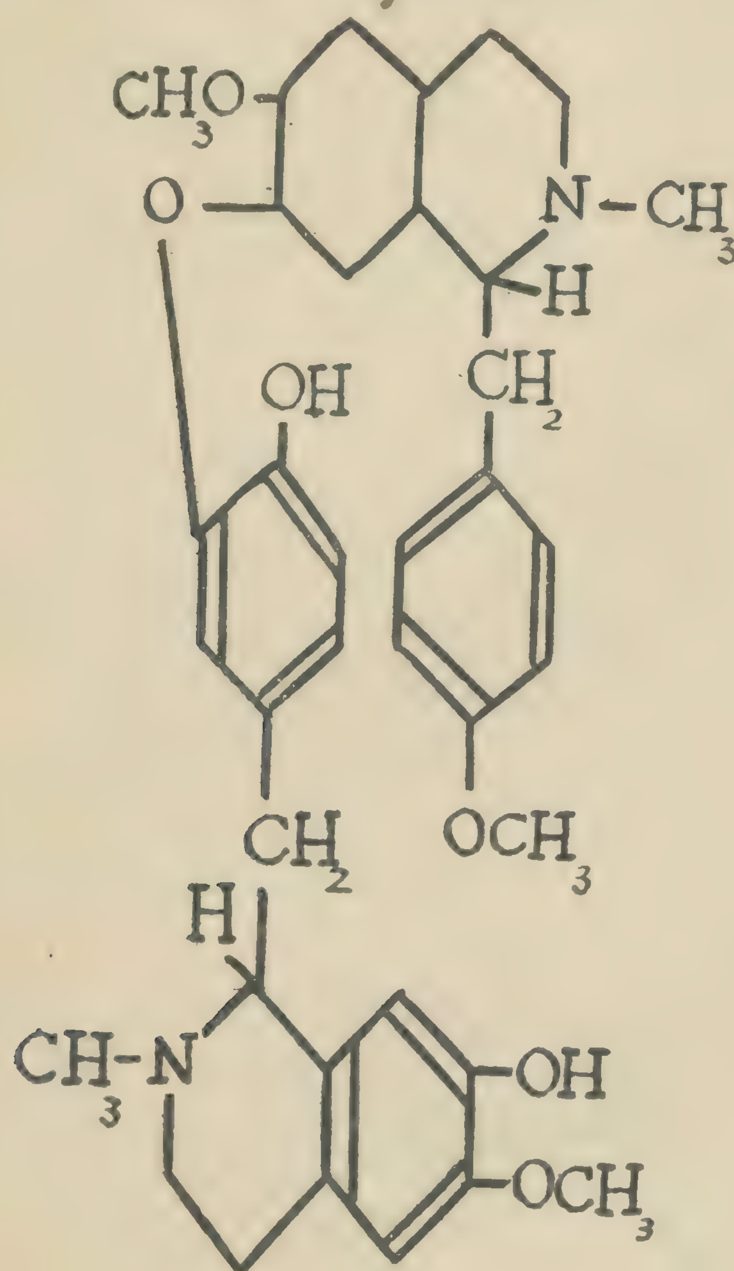
(6) 雙苄基異苯駢吡啶類 (Bi-benzylisoquinoline; Biscoclaurine alkaloids): [3]

此類乃 1～3 個氧原子連結 2 分子的 Coclaurine 型生物鹼而成；防己科 (*Menispermaceae*) 含量特多，其他如小蘗科 (*Berberidaceae*)，木蘭科 (*Magnoliaceae*)、番荔枝科 (*Anonaceae*) 及馬錢科 (*Loganiaceae*) 等亦含之。

(1) **Isoliensinine:** [4]

1) 〔古川宏、楊藏雄等：藥誌 **85**, 472 (1965)〕
2) 〔富田眞雄、楊藏雄、盧盛德：藥誌 **83**, 15 (1963)〕
3) 〔近藤、富田：藥誌 **55**, 914 (1935): 富田：化領 **2**, 53 (1948)〕
4) 〔富田、古川、楊藏雄等：CPB. **13**, 39 (1965)〕

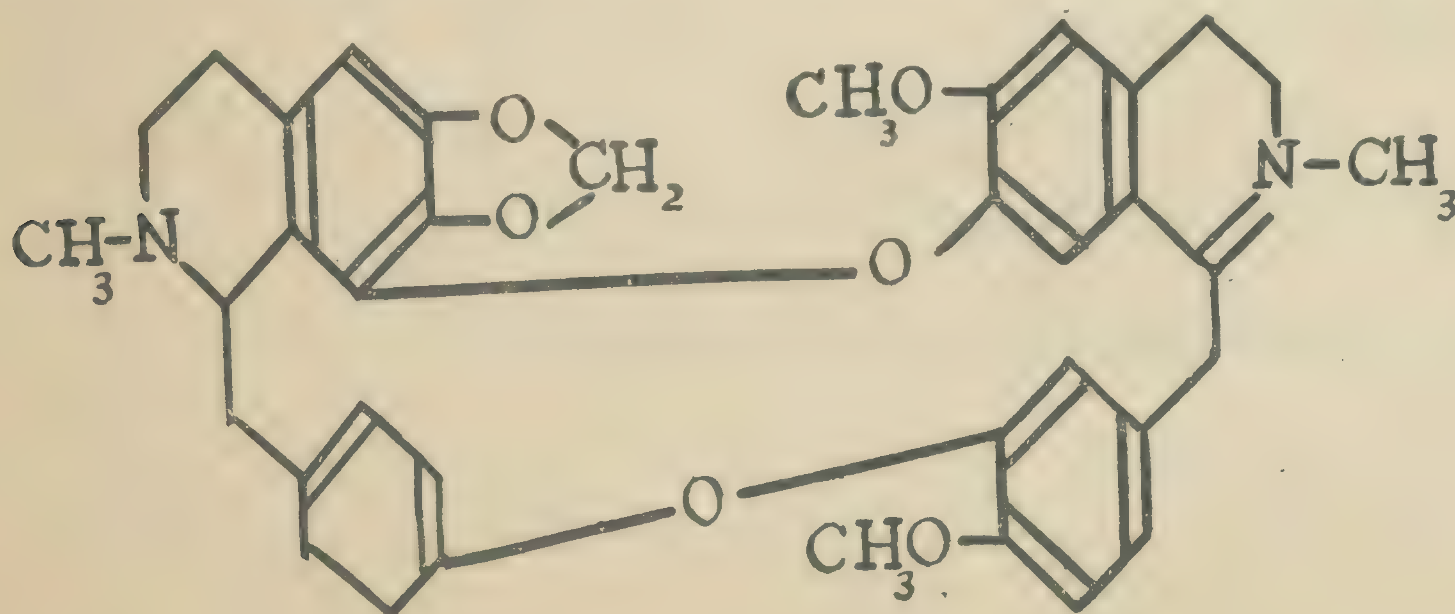
$C_{37}H_{42}O_6N_2$，游離鹽基 (Free base) 為無色，〔α〕$^{22}_{D}$ +49.3° (Me_2CO)；其鹽酸鹽 ($C_{37}H_{42}O_6N_2 \cdot 2HCl \cdot 4H_2O$) mp. 185～186°；係自 *Nelumbo nucifera* Gaerth. (*Nymphaeaceae*) 的胚芽分離而得，是為酚性第三級 biscoclacrine 型鹽基。



Isoliensinine

(2) **防己素 Cepharanthine**：[1]

$C_{37}H_{38}O_6N_2$，mp. 155° (黃色粉末)，〔α〕$^{20}_{D}$ +277° ($CHCl_3$)，主存於 *Stephania cepharantha* Hayata, *S. sasakii* Hayata (*Menispermaceae*) 的塊根 (tubers) 中。昔曾一度作抗結核病藥；對圓形脫毛症、白血球減少症 (Leucopenia) 有療效。

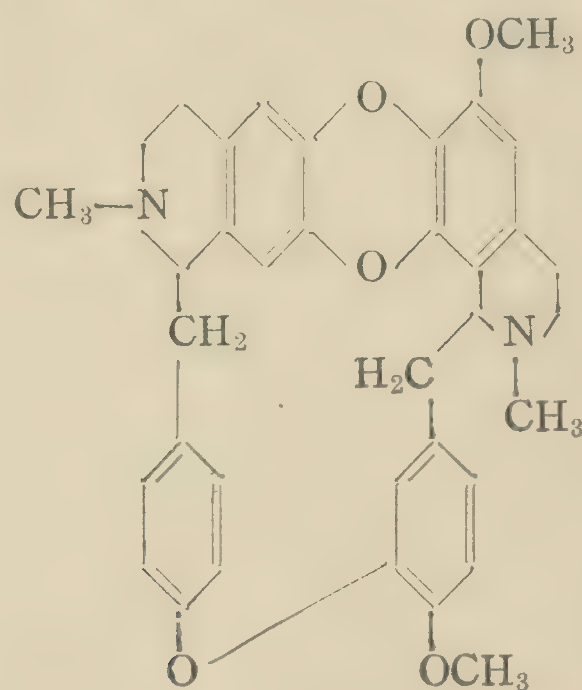


Cepharanthine

(3) **Trilobine:** [2]

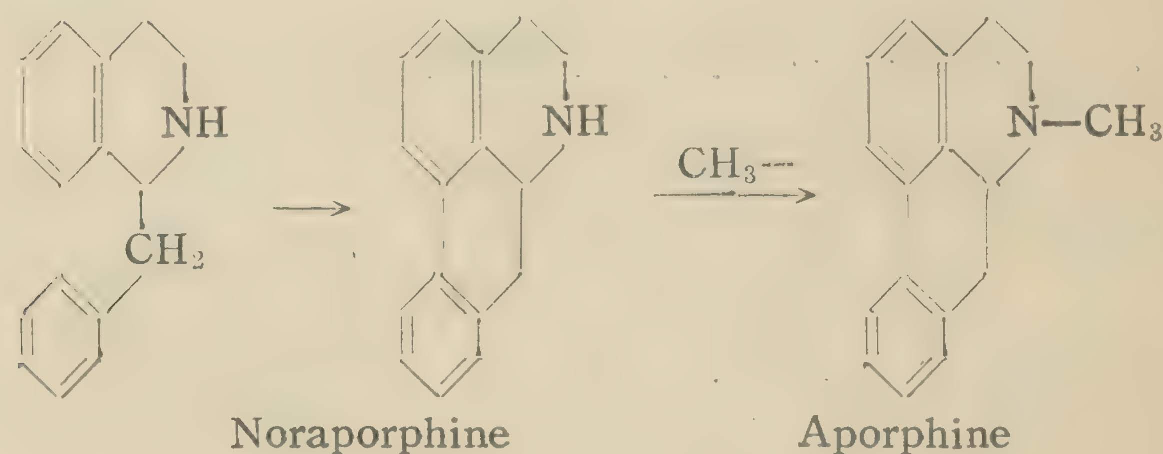
1) 〔近藤、慶松：藥誌 **54**, 620 (1934); **55**, 121 (1935); **58**, 906 (1938); Kondo: Ber. **71**, 2553 (1938)〕
2) 〔近藤、富田：藥誌 **44**, 691 (1924) **46**, 462, 465; **47**, 265; **48**, 659; **50**: 1035; **52**, 856, 889 (1932)〕

$C_{36}H_{36}O_5N_2$，柱晶，mp. 235°，$[\alpha]_D^{29}$ +282.2°，不溶於水，難溶於 EtOH, Me_2CO, Et_2O；可溶於 $CHCl_3$。存於 *Cocculus trilobus* DC.（木防己）及 *C. sarmentosus* Diels (*Menispermaceae*) 的根中。對呼吸中樞有痲痺作用。



Trilobine

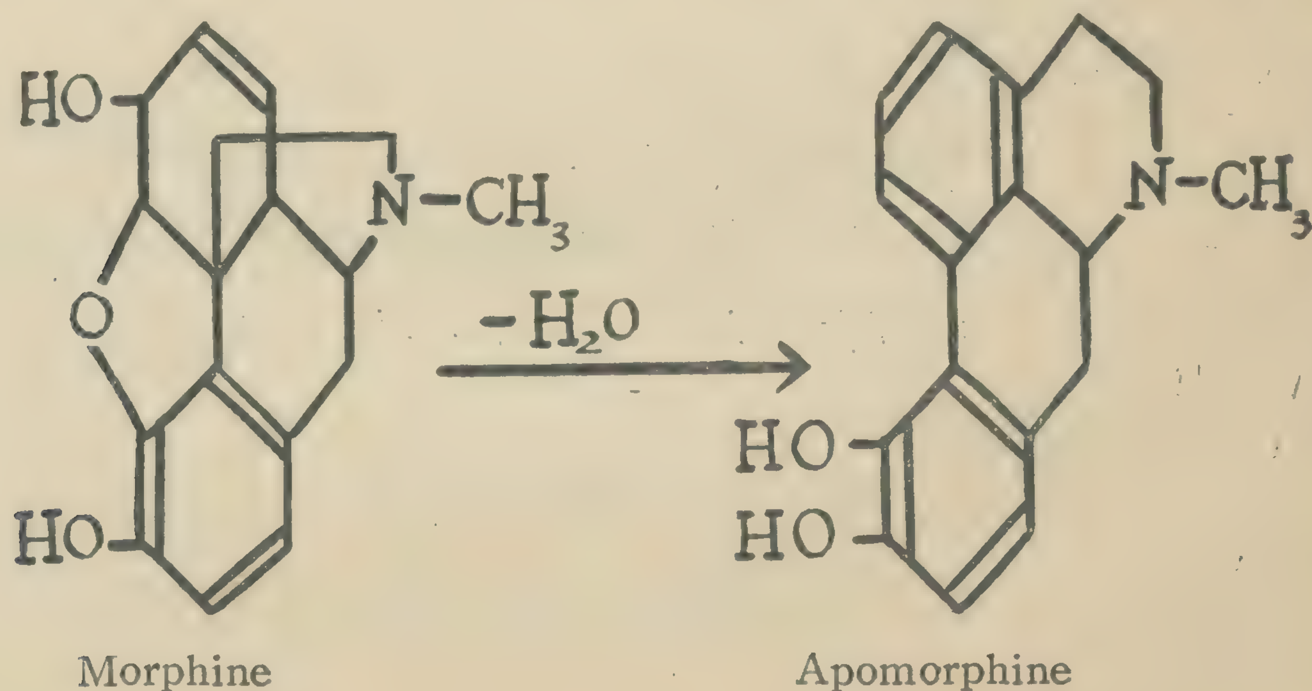
(7) Aporphine 類 (Aporphine-type alkaloids): [1]



Noraporphine Aporphine

(1) 縮水嗎啡 Apomorphine: [2]

$C_{17}H_{17}O_2N$，板晶，mp. 195° (decomp.)，鹽酸鹽 $[\alpha]_D^{25}$ −48°；由 Morphine 或 Codeine 加過量的濃鹽酸（約150°）或 morphine 與硫酸共混加熱而生成，天然界無此物。無鎮痛性，有强催吐作用，注射後刺激嘔吐中樞，故可作催吐劑。



Morphine Apomorphine

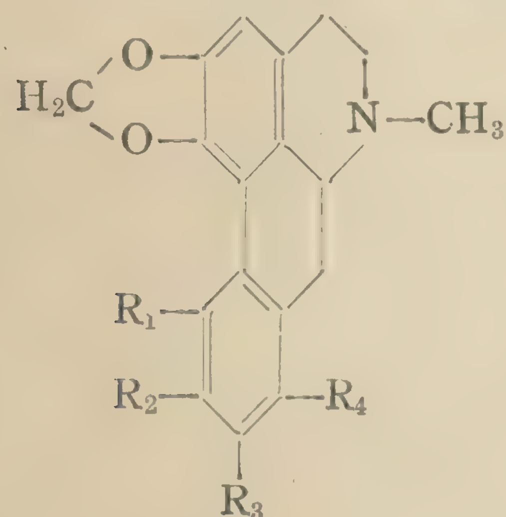
(2) Stephanine: [3]

1) 〔Gadamer: Ar. Ph. **263**, 81 (1925)〕
2) 〔Small: JOC. **5**, 344 (1940); Csok'an: Z Ana. C. **124**, 344 (1942); "V日局方註解"(南江堂) 182 (1934)〕
3) 〔富田・白井：藥誌 **62**, 381 (1924); **64** 甲，44；乙，208 (1944)〕

$C_{19}H_{19}O_3N$，骸子狀結晶，mp. 155°，$[\alpha]_D^{10}$ −93.25° ($CHCl_3$)，存於 *Stephania japonica*（千金藤）的莖、葉、根，及熱帶產 *S. capitata* 根莖。

(3) **Dicentrine:** [1)]

$C_{20}H_{21}O_4N$，柱晶，mp. 169°，$[\alpha]_D^{20}$ +63° ($CHCl_3$)，存於 *Dicentra pusilla* 全草，*D. formosa*，等。有鎮痛作用。

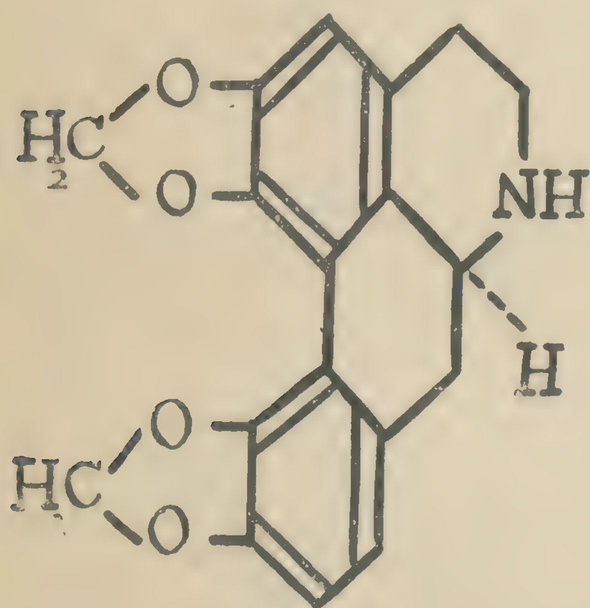


Stephanine: $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=OCH_3$.

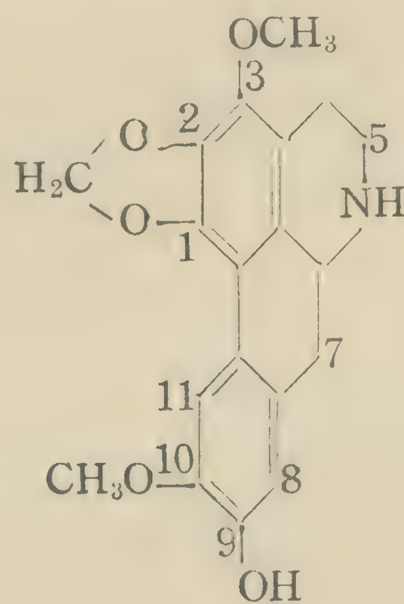
Dicentrine: $R_1=R_4=H$, $R_2=R_3=OCH_3$.

(4) **Hernovine:** [2)]

$C_{18}H_{15}O_4N$，柱晶，mp. 143〜145°，$[\alpha]_D^{29}$ + 217° ($CHCl_3$)，自 *Hernandia ovigera* L. (*Hernandiaceae*) 的樹皮分離而得。



Hernovine



Cassyfiline

(5) **無根草鹼 Cassyfiline :** [3)]

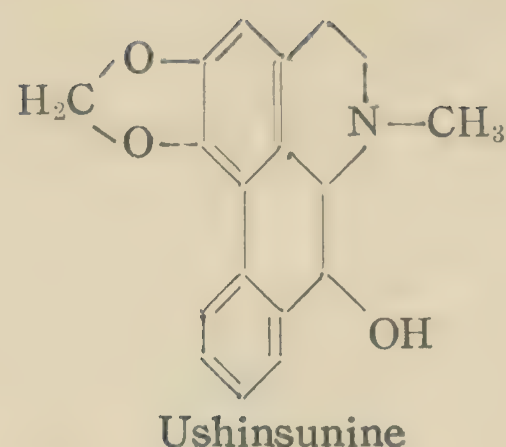
$C_{19}H_{19}O_5N$，粒晶，mp. 217° (decomp.)，$[\alpha]_D^{15}$ −89.6° ($CHCl_3$)；略溶於 MeOH, EtOH, $CHCl_3$，熱時可溶；通常其有機溶劑的溶液經紫外線照射則有强的綠色螢光出現。存於臺灣產 *Cassytha filiformis* L. (*Lauraceae*) 的莖部。

(6) **烏心石素 Ushinsunine :** [4)]

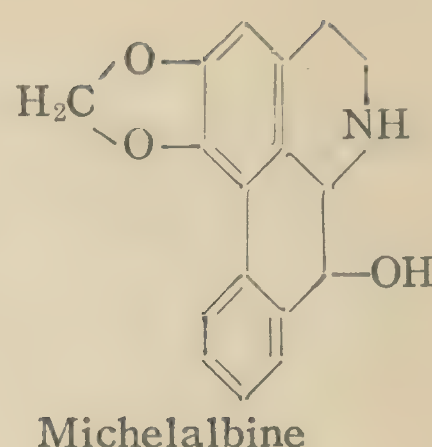
$C_{18}H_{17}O_3N$，無色柱晶，mp. 180〜181°，$[\alpha]_D$ −113° (MeOH)；係自 *Michelia compressa* Maxim. var. *formosana* Kanehira (*Magnoliaceae*) 的心材分離而得。有抑菌作用。

---

1) 〔Haworth: JCS **1926**, 29; 朝比奈：藥誌 **26**, 1297 (1909)；Ghose; Helv. **17**, 919 (1934)〕
2) 〔富田、盧：藥誌 86, 763 (1966); 石井、原田：藥誌 81, 238 (1961)〕
3) 〔富田、盧：藥誌 **85**, 827 (1965)〕
4) 〔楊：藥誌 82, 794, 804 (1962)〕



Ushinsunine



Michelalbine

(7) **白玉蘭鹼 Michelalbine：**[1]

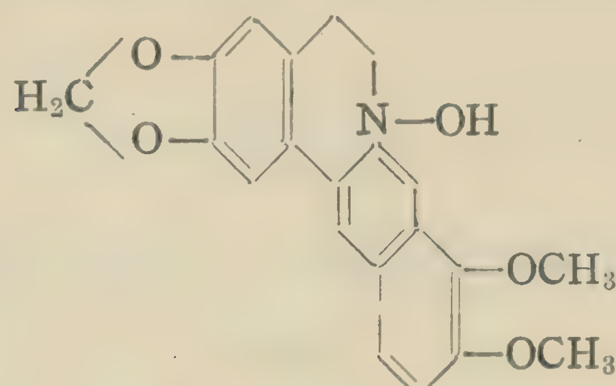
$C_{17}H_{15}O_3N$，無色菱柱晶；mp. 205～207°，$[\alpha]_D^{15}$ −105°($CHCl_3$)；係自*Michelia alba* DC. (*Magnoliaceae*) 的根莖、樹皮分離而得。本品易溶於 Me_2CO, $CHCl_3$，可溶於 Benzene, EtOH, MeOH, Cyclohexane。

(8) 小蘗鹼類 (Berberine-type alkaloids)：

本型生物鹼爲第四級鹽基，游離鹽基易溶於水，難溶於 Et_2O, Benzene, $CHCl_3$。

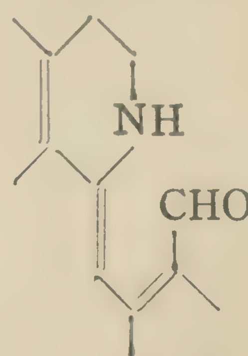
(1) **小蘗鹼 Berberine：**[2]

$C_{20}H_{19}O_5N$，黃色針晶 (Et_2O)，mp. 145°，$[\alpha]_D$=O；1 mol. $CHCl_3$ 的附加物，呈板晶，mp. 145°。HCl 鹽爲 $C_{20}H_{18}O_4NCl \cdot 2H_2O$ 黃色針晶。存於 *Berberis thunbergii* 的木部，*Coptis japonica* 的根莖，*Phellodendron* 各種的樹皮。爲苦味健胃整腸劑。其構造式可分三式，卽 Ammonium form, Aldehyde form 及 Alcohol form。

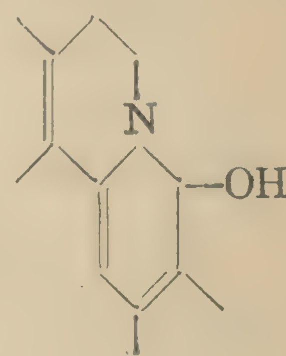


Berberine

(A). Ammonium form



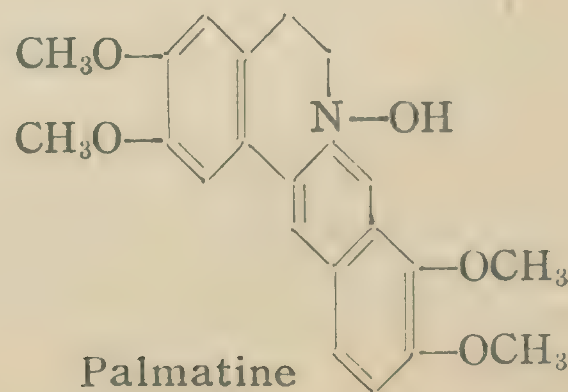
(B). Aldehyde form



(C). Alcohol form

(2) **Palmatine：**[3]

$C_{21}H_{23}O_5N$，其氯化鹽 $C_{21}H_{23}O_5NCl \cdot 3H_2O$ 呈黃綠色針晶，Sulfate·$5H_2O$，黃色針晶，mp. 250°，可與 $CHCl_3$、Me_2CO 作成附加物。存在於 *Jateorhiza columba* Miers (*Menispermaceae*) 的塊根，(稱爲 Calumbae Radix)。現在作胃腸藥的配合成分。



Palmatine

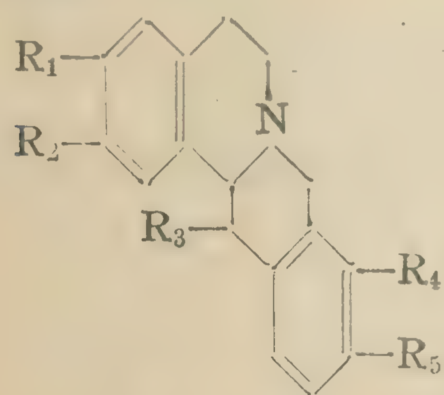
1) 〔楊：藥誌 **82**, 811 (1962)〕
2) 〔Perkin: JCS **97**, 305 (1910); **113**, 784 (1918); **127**, 740 (1924)〕
3) 〔Feist: Ar. Ph. **263**, **301** (1925); **256**,2, 5 (1918); Späth: Ber. **54**, 3064, 3068 (1921); **55**, 2988 (1922); **58**, 2268 (1925; **75 B**, 400 (1942).〕

(3) **Corybulbine:** [1]

$C_{21}H_{25}O_4N$，針晶，mp. 238°，$[\alpha]_D^{20}$ +303° ($CHCl_3$)，存在於 *Corydalis tuberosa*，及其他延胡索屬等之塊根。

(4) **延胡索鹼 Corydaline:** [2]

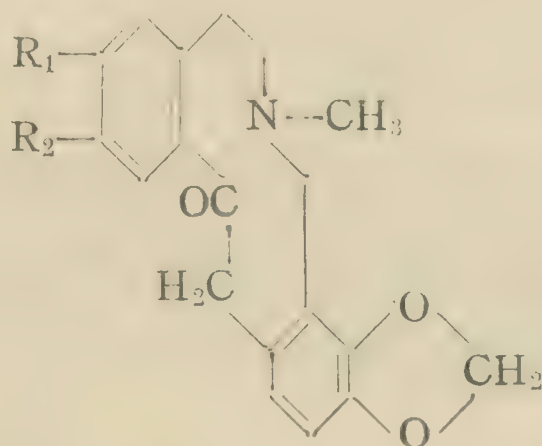
$C_{22}H_{27}ON$，柱晶，mp. 135°，$[\alpha]_D^{20}$ +311° (EtOH)，存於 *C. tuberosa* 等植物中；有鎮痛作用。



Corybulbine: $R_1=OH$, $R_3=CH_3$. $R_2=R_4=R_5=OCH_3$,

Corydaline: $R_1=R_2=R_4=R_5=OCH_3$, $R_3=CH_3$

(9) Protopine 類 (Protopine alkaloids):



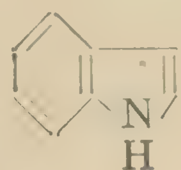
(1) **Protopine:** $\left(R_1\sim R_2=CH_2<{}^{O-}_{O-}\right)$ [3]

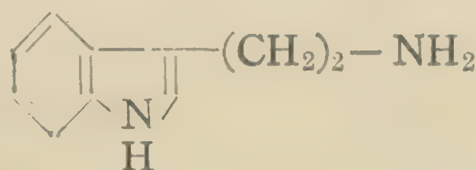
$C_{20}H_{19}O_5N$，柱晶，mp. 208°，不溶於水，易溶於 $CHCl_3$，難溶於其他有機溶劑。存在於雅片、白屈菜 (*Chelidonium majus*) 全草，*Macleya cordata*，延胡索，*Dicentra pusilla* 等。有鎮痛作用。

(2) **Cryptopine:** $(R_1=R_2=CH_3O)$ [4]

$C_{21}H_{23}O_5N$，柱～板晶，mp. 221°，幾不溶於水，Et_2O，可溶於 $CHCl_3$，HAc，難溶於其他有機溶劑。存在於 *Corydalis sempervirens* Pers. 中。

(10) 吲哚類 (Indole or Tryptamine alkaloids):



,


(1) **Evodiamine:** [5]

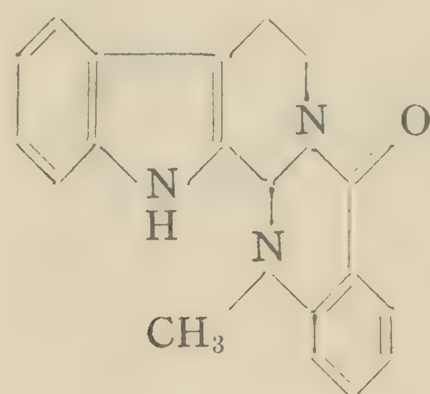
$C_{19}H_{17}ON_3$，黃色板晶，278°，$[\alpha]_D^{15}$ +352° (Me_2CO)，不溶於水，Benzene，可

1) [Späth: Ber **59**, 2800 (1926)]
2) [Späth: Ann. **433**, 138 (1923); Awe: Ar. Ph. **275**, 405 (1937)]
3) [Perkin: JCS **1916**, 815; **1926**, 1769; Gadamer: Ar. Ph. **260**, 97 (1922); 馬越: Ar.Ph. **246**, 401 (1908)]
4) [Haworth: JCS. **1926**, 1769]
5) [Asahina: JCS. **1927**, 1708; Asahina; Ohta: Ber. **61 B**, 319 (1928)]

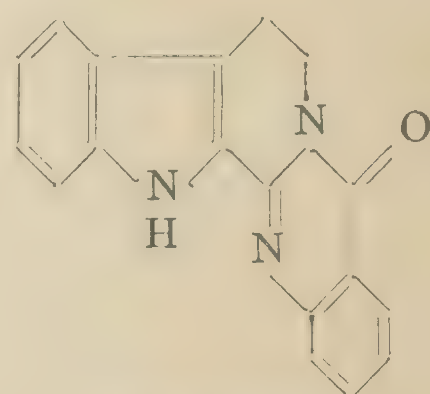
溶於 EtOH, MeOH, Et_2O, $CHCl_3$；易溶於 Me_2CO。有使子宮收縮，血壓上昇的作用。存在於 *Evodia rutaecarpa* Hook & Thoms. (*Rutaceae*) 的未熟果。

(2) **Rutaecarpine:** [1]

$C_{18}H_{13}ON_3$，無色針晶，mp. 258，$[\alpha]_D \pm 0$；可溶於 EtOH, MeOH, Benzene, $CHCl_3$, Et_2O，不溶於水。存在於吳茱萸 (*Evodia rutaecarpa* Hook & Thoms.) 的未熟果。漢方用作食慾增進劑。



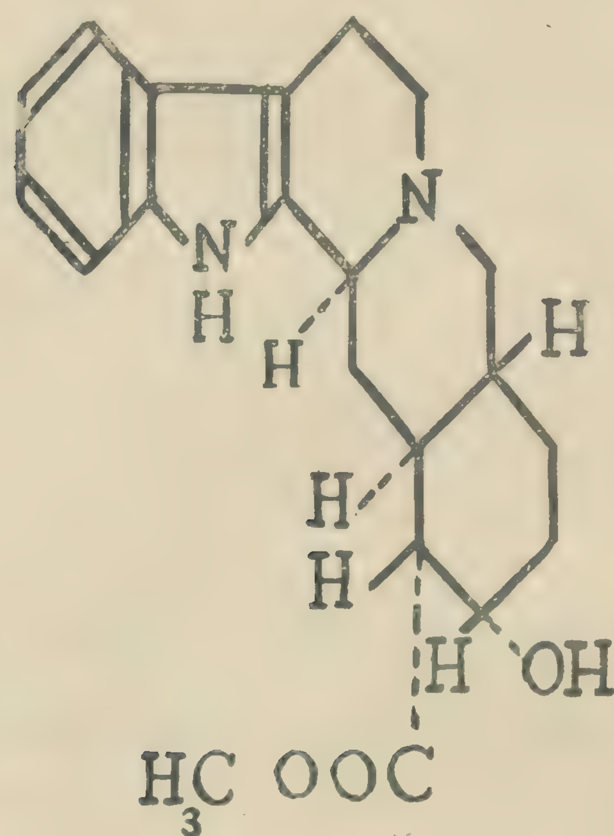
Evodiamine



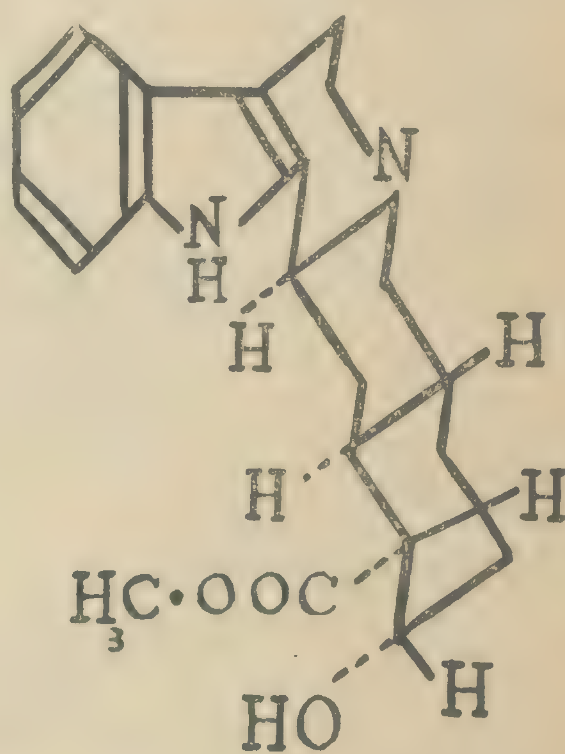
Rutaecarpine

(3) **育亨賓 Yohimbine** (Quebrachine): [2]

$C_{21}H_{26}O_3N_2$，針晶，mp. 235°，$[\alpha]_D^{20}$ +108° (Pyridine)，可溶 EtOH, $CHCl_3$，熱苯及 Et_2O；難溶於水。其 HCl－鹽，mp. 302° (decomp.)。有局部痲醉，交感神經末梢痲痺，薦椎興奮、及使腸管、腎、皮膚，生殖器的血管擴張作用。當作催淫劑 (Aphrodisiac)。係存於 *Pausinystalia yohimba* K. Schum. 的樹皮中。



Yohimbine



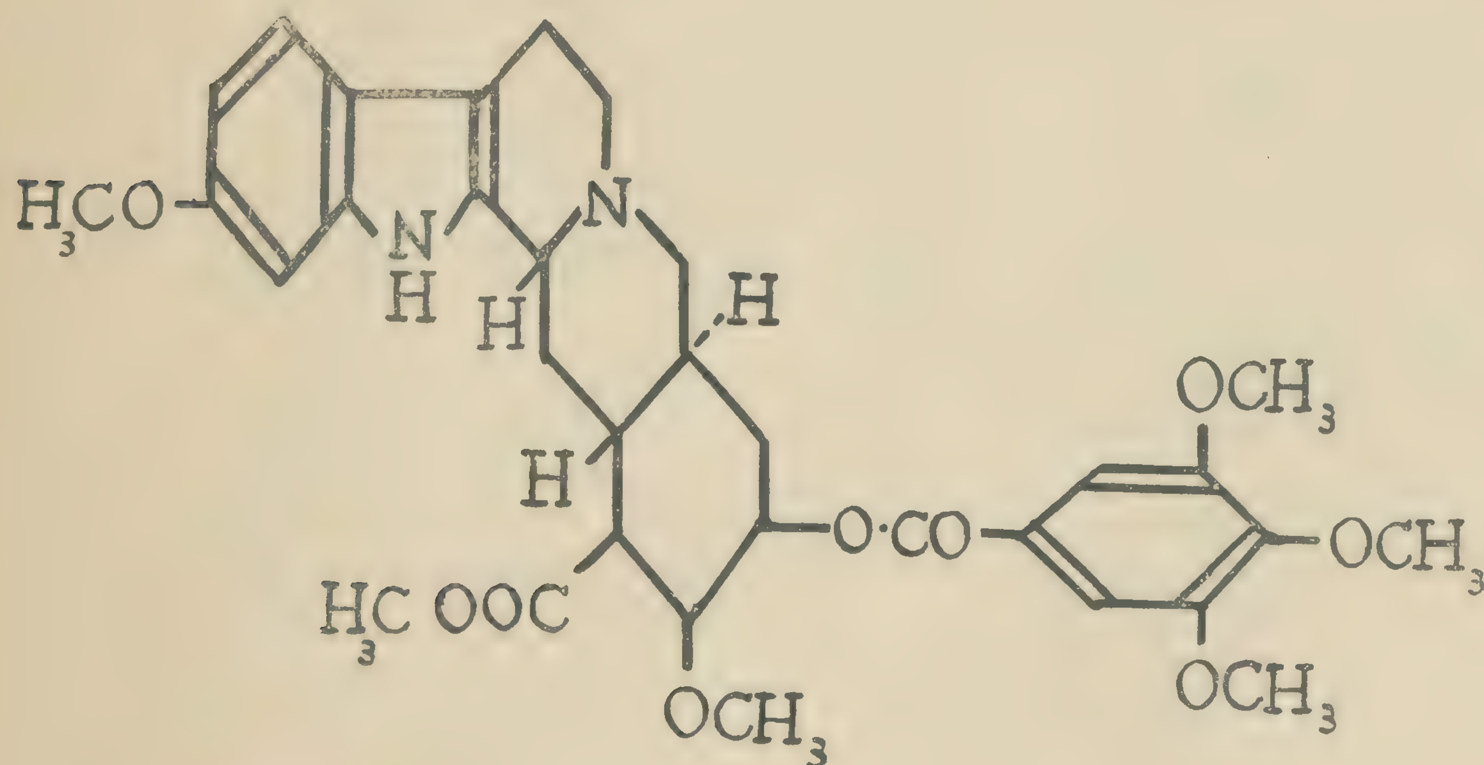
Yohimbine 的立體配置

(4) **印度蛇木素 Reserpine:** [3]

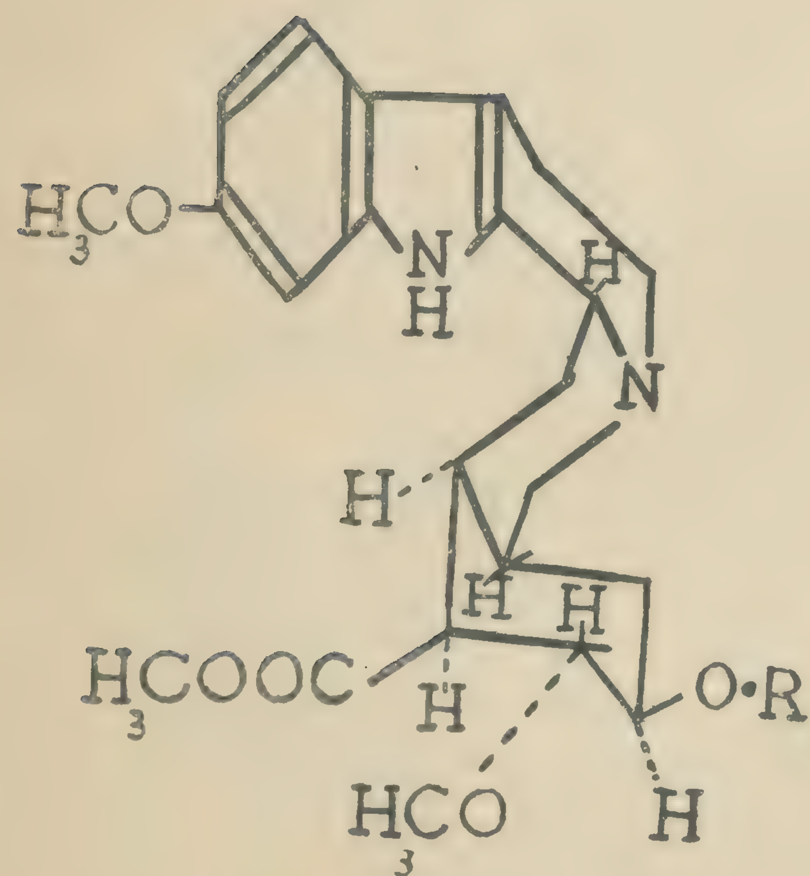
$C_{33}H_{40}O_9N_2$，無色針狀晶 (MeOH)，mp. 262°～278°；$[\alpha]_D$ −118° ($CHCl_3$)，其 HCl－鹽 (H_2O), mp. 224° (decomp.), Picrate (H_2O): mp. 183～186° (decomp.)。係由印度蛇木 (*Rauwolfia serpentina*) 的根分離而得。可使微動脈擴張，血壓降下，具

1) [Asahina: CA. **21**, 2134 (1927); Schöpf: Ang. Chem. **50**, 779, 797 (1937)]
2) [Clemo: JCS. **1946**, 617; Janot: Bull. Soc. Chim. France **1952**, 1085; van Tamelen: JACS. **78**, 4628 (1956); **80**,5006 (1958)]
4) [Schlittler: Exp. **10**, 113 (1954); Hofmann: Helv. **36**. 996 (1953)]

有鎮靜催眠作用。此成分於臺灣產 *Rauwolfia verticillata* 及其同屬植物亦含有之。



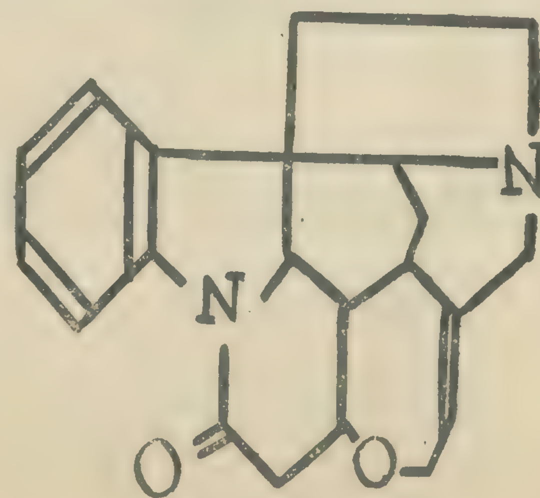
Reserpine



Reserpine 的立體構造

(5) **番木鼈鹼 Strychnine**：[1]

$C_{21}H_{22}O_2N_2$，柱晶，mp. 268°，$[\alpha]_D^{20}$ −104° (EtOH)，不溶於水，易溶 $CHCl_3$，EtOH，難溶其他有機溶劑。味甚苦，其硝酸鹽可溶於水。可增進中樞神經系統的反射興奮性，若達中毒量時，輕輕地刺激皮膚則引起全身的强直性痙攣。本品係存於 *Strychnos nuxvomica, S. ignati* 等種子中。



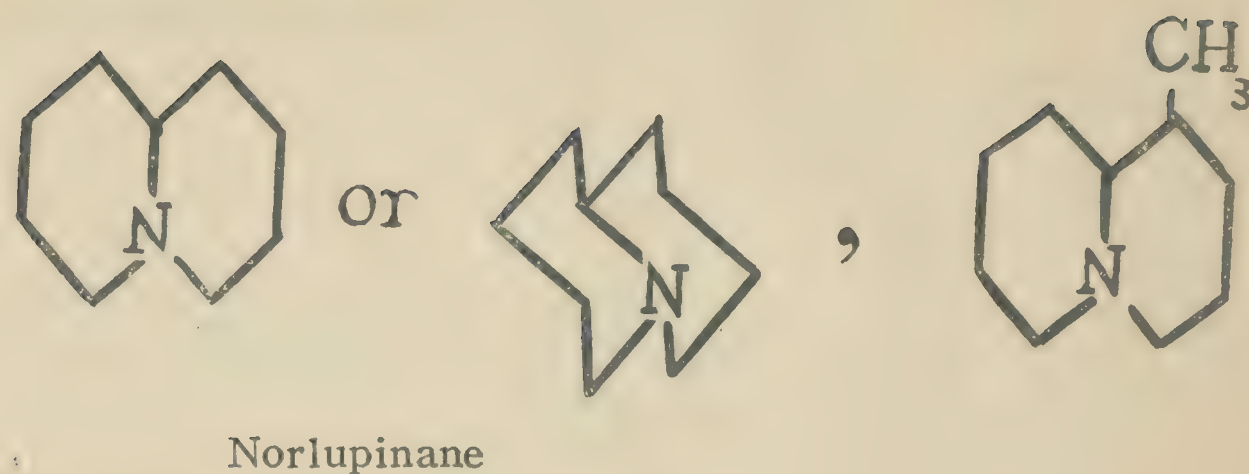
Strychnine

(11) Norlupinane 及 Lupinane 類：[2]

此類生物鹼多見於豆科 (*Leguminosae*) 的植物。

1) 〔Schwyzer: Die Fabrikation der Alkaloide, Berlin (1927); Robinson: Exp. 2, 28 (1946); Woodward: JACS 69, 2250 (1947); Na. 162, 155 (1948); JACS 76, 4749 (1954)〕

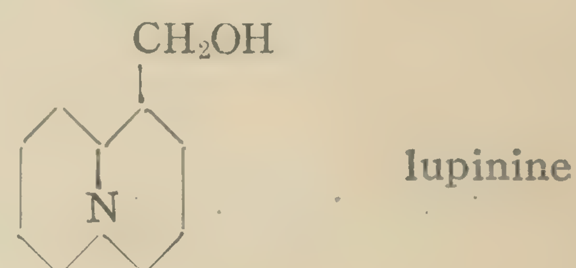
2) 〔Galinovsky: FCON, 8, 245 (1951)〕



Norlupinane

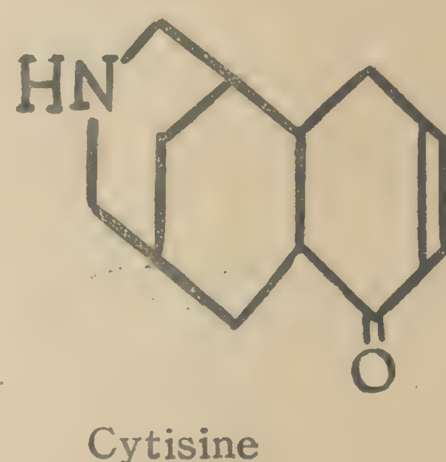
(1) **黃羽扇豆鹼 Lupinine :** [1]

$C_{10}H_{19}ON$，柱晶， mp. 69°，bp_4 160～164° ，bp. 270°， $[\alpha]_D^{28}$ −21° (EtOH)；為强鹽基，可溶於水，酒精，乙醚。*Lupinus luteus* 及其同屬的全草，種子，*Anabasis aphylla* 等皆含有之。



(2) **金雀花鹼 Cytisine :** [2]

$C_{11}H_{14}ON_2$，mp. 153°，bp_2 218°，$[\alpha]_D^{17}$ −120°；苦參 (*Sophora flavescens*)，金雀花 (*Cytisus scoparius*) 等含有之。毒性强，與 Nicotine 的作用相似，即惡心、痙攣、呼吸痲痺。



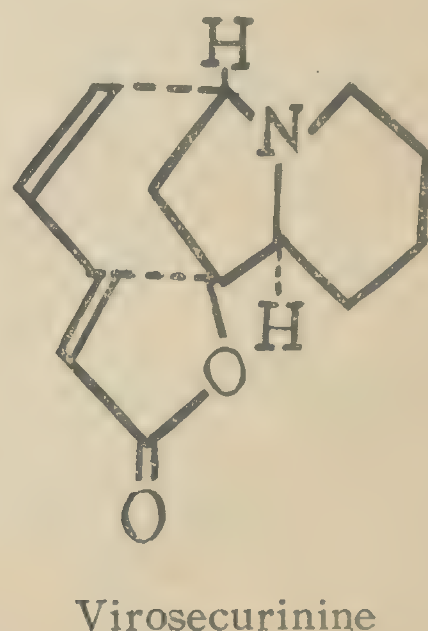
Cytisine

(3) **Matrine:** [3]

$C_{15}H_{24}ON_2$，mp. 76°，bp. 223°，$[\alpha]_D^{10}$ +39.11°：存於 *Sophora angustifolia* 的根。



Matrine



Virosecurinine

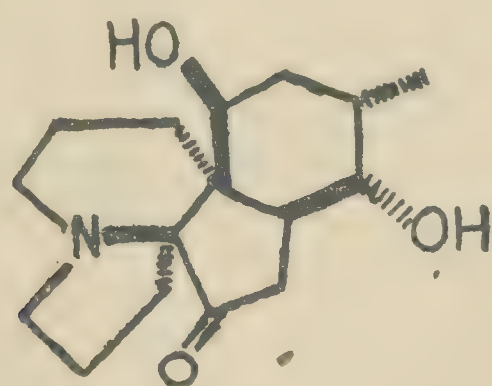
(4) **Virosecurinine:** [4]

1) 〔Couch: JACS **56**, 2434 (1934); Karrer: Helv. **11**, 1062 (1928); Clemo: JCS, **1937**, 965; Winterfeld: Ar, Ph. **277**, 192 (1939)〕
2) 〔Ing.: JCS **1931**, 2260; Späth: Ber. **65**, 1526 (1932); **66**, 1338 (1933)〕
3) 〔Ph. B. **1**, 266 (1953)；小竹，楠本：ECSJ. **30**. 430 (1957)；堀井；Bull. **13**, 1311 (1965)〕
4) 〔中野、楊：Tetr, **19**, 609 (1963); Chem & Ind. 1034 (1963); TL. **10**, 665 (1963; Chem. & Ind. 1763 (1963); JOC. **28**, 2619 (1963); **29**, 3441 (1964)〕

$C_{13}H_{15}O_2N$，mp. 139～140°，〔α〕^{D}+1148 ($CHCl_3$)。係自 *Securinega virosa* Pax. et Hoffm. (*Euphorbiaceae*) 分離而得。

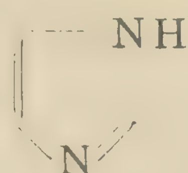
(5) **蛇足草鹼 Serratinine：**[1]

$C_{16}H_{25}O_3N$，mp. 244～245°，此主鹽基含於 *Lycopodium serratum* var. *thunbergii* (*Lycopodiaceae*) 中。漢方用以調經。



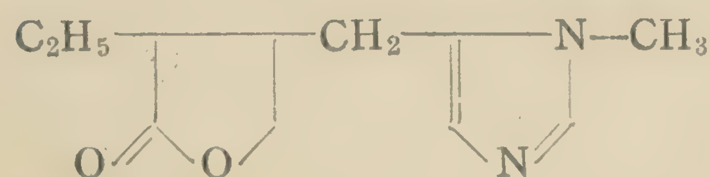
Serratinine

(12) 嘧唑類 (Imidazole or Glyoxaline alkaloids):



(1) **毛果芸香鹼 Pilocarpine：**[2]

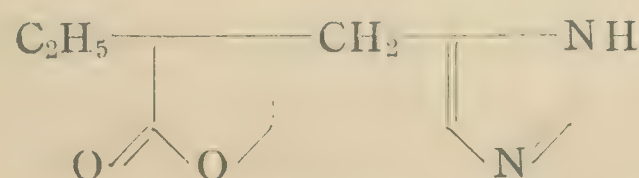
$C_{11}H_{16}O_2N_2$，油狀～針晶，mp. 34°，bp_5 266°，〔α〕$_D^{18}$ +106°。可溶於水，EtOH，$CHCl_3$；難溶於 Et_2O, Benzene。加熱則轉變成**異毛果芸香鹼** (Isopilocarpine)。其 HCl－ 鹽有吸濕性，mp. 198～205°，易溶於水，EtOH；難溶於 $CHCl_3$，不溶於 Et_2O；具有副交感神經末梢興奮、縮瞳 (miotic)、各種分泌 (汗、唾液、淚) 腺之興奮作用。爲 Atropine 的拮抗劑。主要用作治療虹彩炎、靑光眼 (glaucoma)。本品存在於 *Pilocarpus jaborandi* Holmes (*Rutaceae*) 的葉部。



Pilocarpine

(2) **去甲基毛果芸香鹼 Pilocarpidine：**[3]

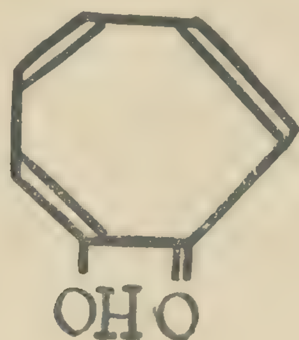
$C_{10}H_{14}O_2N_2$，油狀，〔α〕$_D^{20}$ +81.3°，極易溶於水。本品存於 *P. jaborandi* 的葉部。



Pilocarpidine

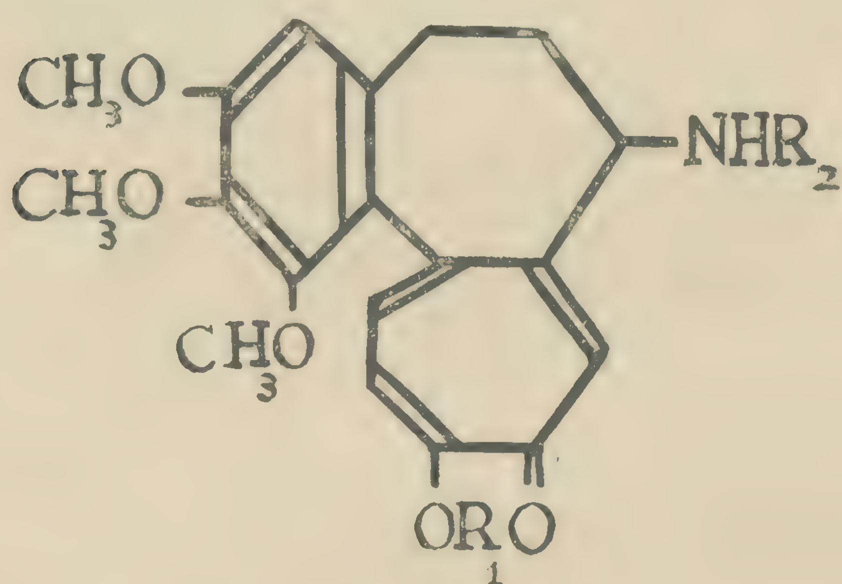
1) 〔Inubushi, Ishii: TL. **1537**, 1551 (1966)〕
2) 〔Jowett: JCS **83**, 438 (1903); Polonovski: Bull. Soc. Chim. (Ⅳ) **31**, 1314 (1922); Dey: JCS. **1057** (1937)〕
3) 〔同1〕

(13) **Troponoid** (Troponoid alkaloids):



(1) **秋水仙素 Colchicine：**[1]

$C_{22}H_{25}O_6N$，淡黃色針晶 (EtAc)，mp. 157°，〔α〕$_D^{17}$ −429°(H_2O)，−121°($CHCl_3$)；可溶於水；易溶於酒精，$CHCl_3$；難溶於 Et_2O；與 $CHCl_3$ 作成結晶性附加物。僅能作成氯化金鹽 ($C_{22}H_{25}O_6N \cdot HAuCl_4$) mp. 209°，其他鹽皆無法形成。本品係存於 ***Colchichicum autumnale*** 的成熟種子 (0.4～0.9%) 及球莖 (0.4%)，***Gloriosa superba*** 的根 (0.3～0.5%)。昔日用以治療神經痛，現在用以治療痛風，但毒性大，須注意。本成分的 1 %水溶液，可以阻止細胞分裂時紡錘系的形成，則產生兩倍染色體的細胞，這種染色體倍增作用乃爲農藝上所應用。秋水仙素加稀鹽酸 (dil. HCl) 水解後即得 **Colchiceine** (爲黃色針晶，mp. 172°)。

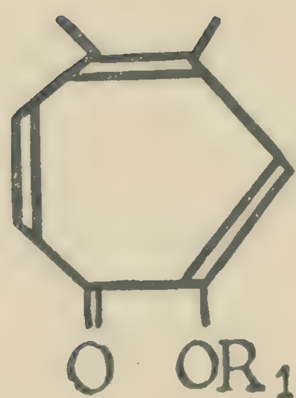


Colchcine: R_1=CH_3, R_2=$COCH_3$

Colchiceine: R_1=H, R_2=$COCH_3$

Demecolcine: R_1=R_2=CH_3

(Dewar 式)



(Corrodi 式)

(2) **Demecolcine** (Colchamine; Substance F; Desacetyl-N-methyl-Colchicine)：[2]

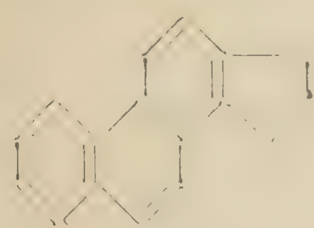
$C_{21}H_{25}O_5N$，淡黃色柱晶，mp. 185°，〔α〕$_D^{20}$ −125°($CHCl_3$)；不溶於 Et_2O，石油醚；可溶於 EtOH, Me_2CO, EtAc, $CHCl_3$。存於秋水仙的球莖、果皮、葉等部分。毒性僅及秋水仙素的 1/8～1/30，能使細胞核分裂時染色體培增作用更加強；用於治療白血病

1) 〔Dewar: Na. **155**, 50, 144, 479 (1945); Tarbell: JACS. **70**, 2314 (1948); Corrodi: Helv. **38**, 2030 (1955); Kunze (綜合): Ar. Ph. **284**, 90 (1951)〕

2) 〔Santavy: Helv,**36**, 1319 (1953): **37**, 18 (1954); Kiselew: C. **1953**, 2768; Santavy: PAH. **25**, 248 (1950); CA. **46**, 10545 (1952)；上農：藥誌 **73**, 1227, 1230, 1232, 1235 (1953)〕

(Leukaemia)。

(14) 二萜類及固醇類 (Diterpene and Steroid alkaloids):


Cyclopentanophenanthrene

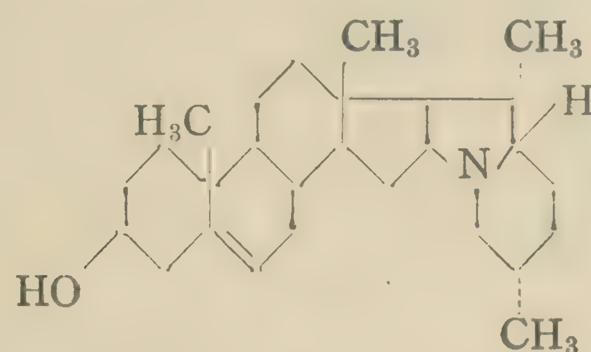

Diterpene

(1) **美茄鹼 Solanine :** [1]

$C_{45}H_{73}O_{15}N$，針晶，mp. 190°，285° (decomp.)，〔α〕$^{20}_{D}$ −60° (Pyridine)。不溶於 Et_2O, H_2O, $CHCl_3$ ；易溶於熱醇；是一種配醣體型的生物鹼，即 Solanidine-O-glucose-O-galactose-O-rhamnose。具有生物鹼及皂素 (Saponin) 的特性。昔日用以治療癲痼，但會引起惡心嘔吐。主含於 *Solanum tuberosum, S. nigrum, S. lycopersicum* ，等的新芽、皮，全草。本成分水解即得 Solanidine, Glucose, Galactose 及 Rhamnose。

(2) **Solanidine:** [2]

$C_{27}H_{43}ON$，針晶，mp. 219°，〔α〕$^{21}_{D}$ −29° ($CHCl_3$)，不溶於水，Et_2O ，可溶於 EtOH, MeOH；易溶於 Benzene, $CHCl_3$。由美茄鹼水解而得（含量爲0.008%）。



Solanidine

(3) **烏頭鹼 Aconitine :** [3]

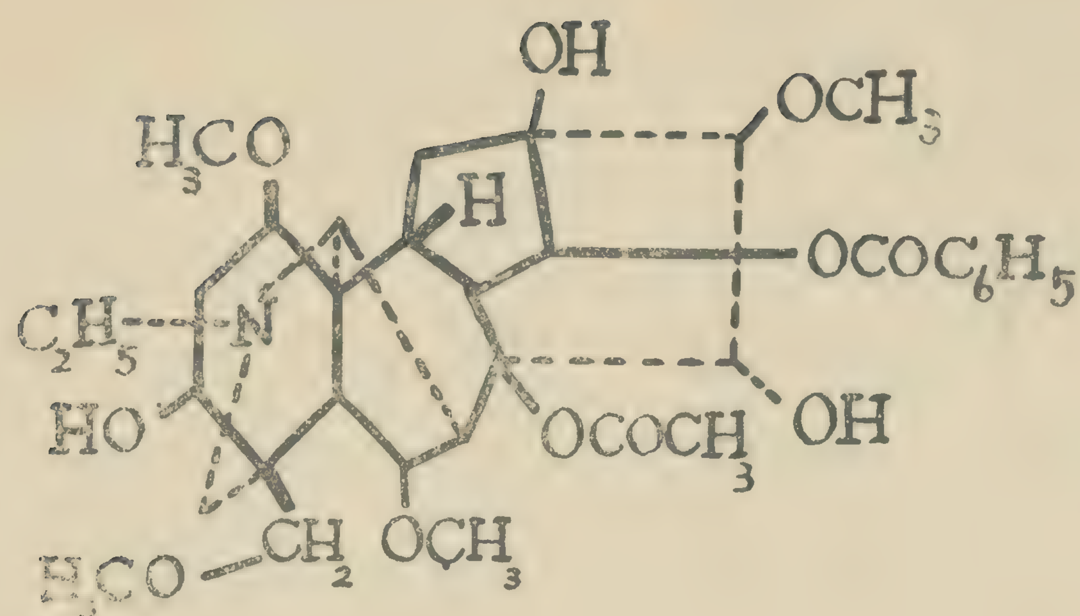
$C_{34}H_{47}O_{11}N$，mp. 203°，爲一種 Alkamine 的 diester，毒性强，有使中樞神經麻痺之作用，體溫下降，吸呼及心臟麻痺致死。人的致死量爲 3～4mg.（皮下注射）。烏頭鹼 (Aconitine) 經鹼化後，生成醋酸及烏頭無定形鹼 (Aconine, $C_{25}H_{41}O_9N$ ，毒性弱，有使心臟興奮的作用。）本品主存於 *Aconitum napellus* (*Ranunculaceae*) 的塊根（烏頭）及側根（附子）；另有一種植物：飛燕草 *Delphinium ajacis* (*Ranunculaceae*) 的種子亦含有與烏頭類似的生物鹼，且藥理作用亦相似。

---

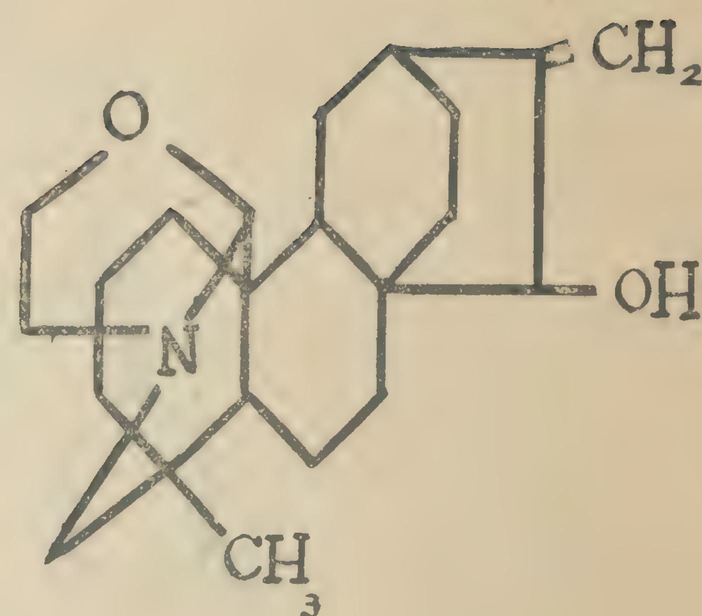
1) 〔Soltys: Ber. **69**, 811 (1936); Briggi: JCS **1942**, 1, 17; Prelog: Helv. **25**, 1306 (1942); **27**, 390 (1944); Jacobs: JBC. **160**, 243 (1945); Reichtein Ann. Rev. Bioch. **15**, 155 (1946)〕

2) 〔同1〕

3) 〔Jacobs: JBC. **128**, 439 (1936); **136**, 323 (1940); 眞島: Ber. **58**. 2048 (1925); 落合: Ph. B. **1**, 60, 152 (1953); **2**, 388 (1954); Wiesner, Götz: TL. **2**, 15 (1951); Wiesner: FCON XVI, 27 (1958)〕



Aconitine



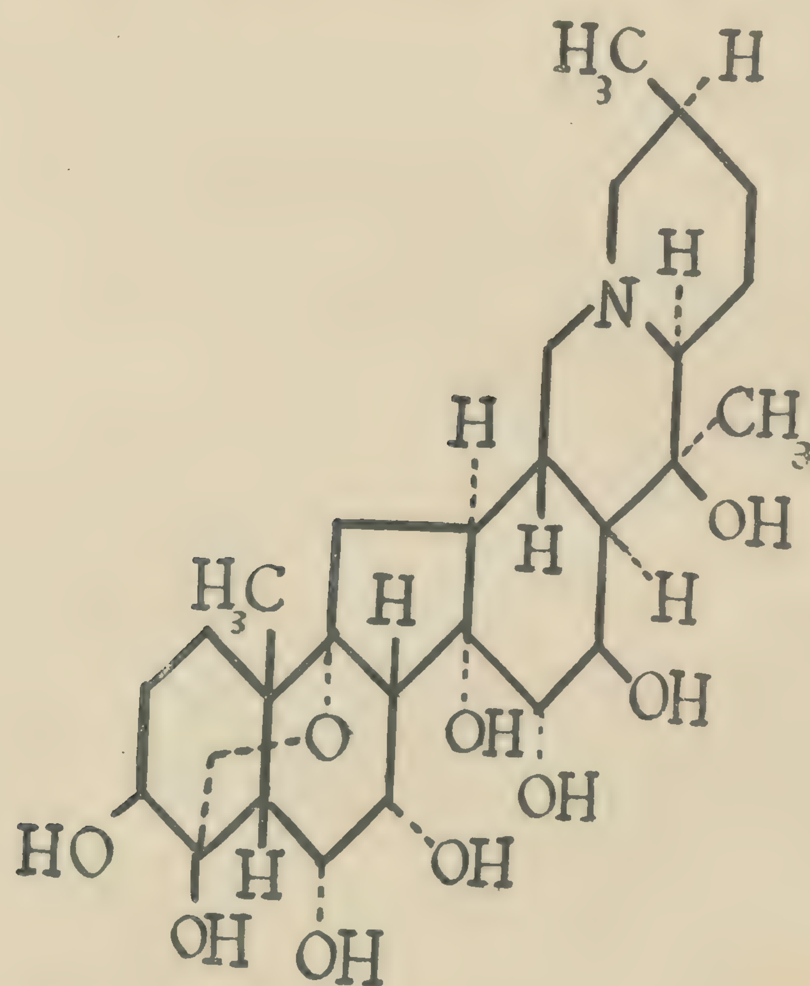
Atisine

(4) **Atisine:** [1]

$C_{22}H_{33}O_2N$，mp. 57～60°，爲 Amino-alcohol 型的生物鹼，毒性低；其基本構造與二萜 (Diterpene) 相近似。係存在於 *Aconitum anthora, A. heterophyllum* 的根部。

(5) **原藜蘆鹼 Protoverine:** [2]

$C_{27}H_{43}O_9N$，mp. 200°，$[\alpha]_D -12°$ (Pyridine)，毒性極强；爲細針晶 (MeOH)，可溶於 $CHCl_3$, MeOH, Pyridine。係存於 *Veratrum album, V. viride, V. nigrum* 的根、根莖中。昔曾用作殺蟲劑，催吐劑。



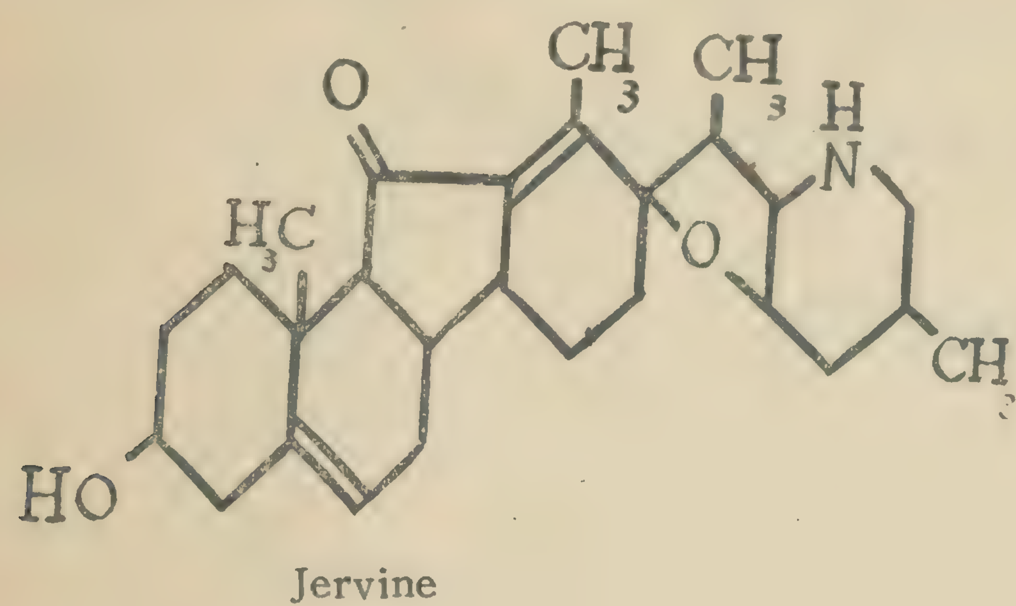
Protoverine

(6) **藜蘆鹼 Jervine:** [3]

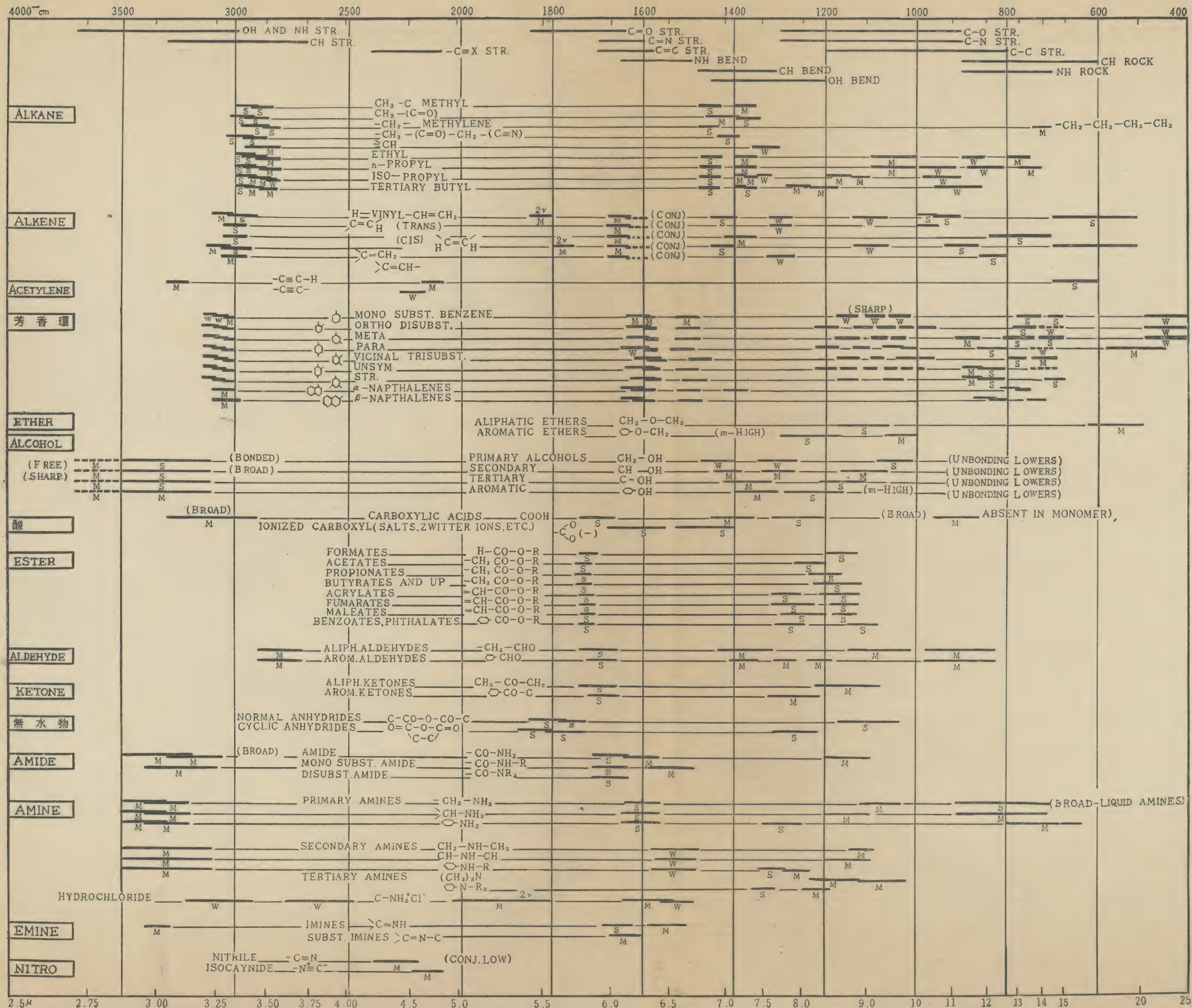
$C_{27}H_{39}O_3N$，針晶，mp. 241～243° (decomp.)，$[\alpha]_D^{20}$ −150° (EtOH)；爲廣佈於藜蘆屬 (*Veratrum sp.*) 的一種固醇型生物鹼 (Steroidal alkaloid)，係自 *V. album*

1) 〔Pelletier: JACS. **76**, 4496 (1954); **78**, 4139 (1956); Jacops: JBC **143**, 589 (1942); JOC **16**, 1593 (1951)〕
2) 〔Paethke: Ar. Ph. **275**, 571 (1931); Craig: JBC. **148**, 57 (1943); **149**, 271, 451 (1943).〕
3) 〔Fried: JACS **73**, 2970 (1951; Jacobs: JBC. **175**, 57 (1948); Fieser: Fieser, Steroid 870～877 (New York, 1959)〕

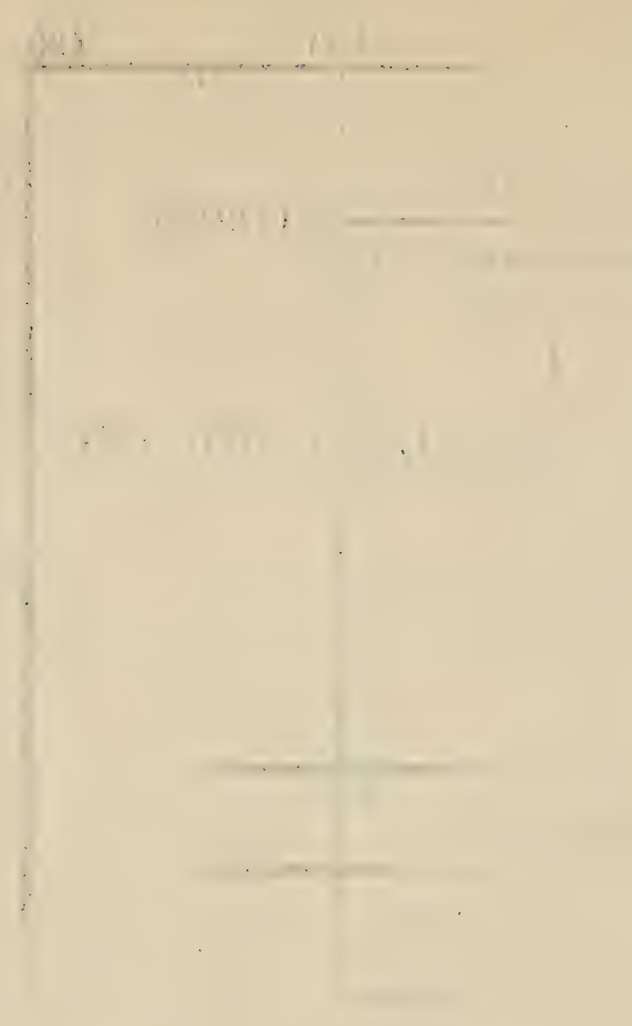
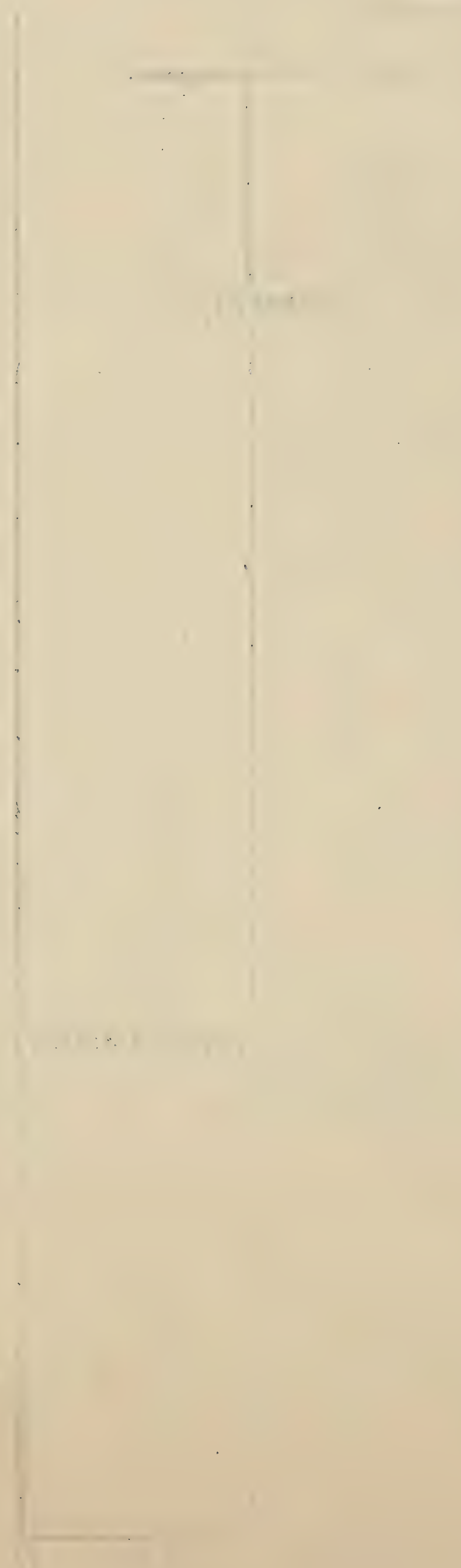
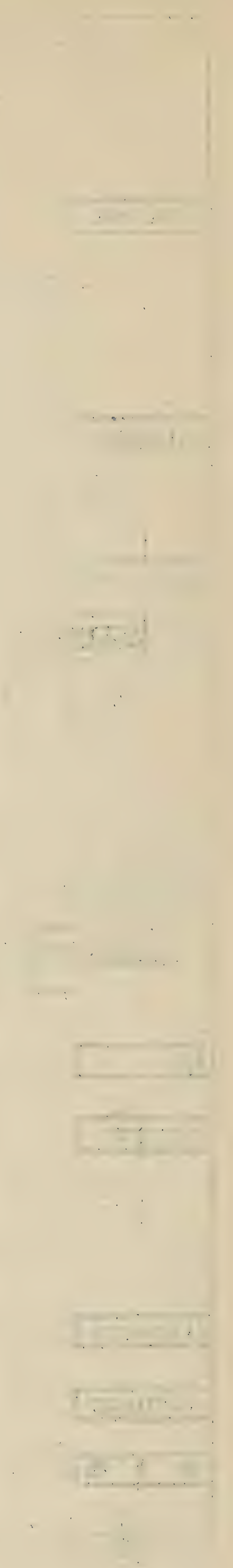
L. 分離而得。LD_{50} 9.3mg./kg (iv. in mice)。



Jervine



4000 cm⁻¹
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
OH AND NH STR.
CH STR.
−C≡X STR.
C=O STR.
C=N STR.
C=C STR.
NH BEND
CH BEND
OH BEND
C−O STR.
C−N STR.
C−C STR.
CH ROCK
NH ROCK
ALKANE
CH₃−C METHYL
CH₃−(C=O)
−CH₂− METHYLENE
−CH₂−(C=O)−CH₂−(C≡N)
≥CH
ETHYL
n−PROPYL
ISO−PROPYL
TERTIARY BUTYL
−CH₂−CH₂−CH₂−CH₂
ALKENE
H−VINYL−CH=CH₂
(TRANS)
(CIS)
C=CH₂
C=CH−
(CONJ)
2ν
ACETYLENE
−C≡C−H
−C≡C−
芳 香 環
MONO SUBST. BENZENE
ORTHO DISUBST.
META
PARA
VICINAL TRISUBST.
UNSYM
STR.
α−NAPTHALENES
β−NAPTHALENES
(SHARP)
ETHER
ALIPHATIC ETHERS
AROMATIC ETHERS
CH₂−O−CH₂
(m−HIGH)
ALCOHOL
(FREE)
(SHARP)
(BONDED)
(BROAD)
PRIMARY ALCOHOLS
SECONDARY
TERTIARY
AROMATIC
CH₂−OH
CH −OH
C−OH
(UNBONDING LOWERS)
酸
(BROAD)
CARBOXYLIC ACIDS
COOH
IONIZED CARBOXYL(SALTS.ZWITTER IONS,ETC.)
ABSENT IN MONOMER)
ESTER
FORMATES
ACETATES
PROPIONATES
BUTYRATES AND UP
ACRYLATES
FUMARATES
MALEATES
BENZOATES,PHTHALATES
H−CO−O−R
−CH₃ CO−O−R
−CH₂ CO−O−R
=CH−CO−O−R
CO−O−R
ALDEHYDE
ALIPH.ALDEHYDES
AROM.ALDEHYDES
−CH₂−CHO
CHO
KETONE
ALIPH.KETONES
AROM.KETONES
CH₂−CO−CH₂
CO−C
無 水 物
NORMAL ANHYDRIDES
CYCLIC ANHYDRIDES
C−CO−O−CO−C
O=C−O−C=O
AMIDE
(BROAD)
MONO SUBST. AMIDE
DISUBST.AMIDE
−CO−NH₂
−CO−NH−R
−CO−NR₂
AMINE
PRIMARY AMINES
−CH₂−NH₂
CH−NH₂
NH₂
(BROAD−LIQUID AMINES)
SECONDARY AMINES
CH₂−NH−CH₂
CH−NH−CH
NH−R
TERTIARY AMINES
(CH₃)₃N
N−R₂
HYDROCHLORIDE
C−NH₃⁺Cl⁻
EMINE
IMINES
C=NH
SUBST. IMINES
C=N−C
NITRO
NITRILE
−C≡N
ISOCAYNIDE
−N≡C
(CONJ.LOW)
2.5μ
2.75
3.00
3.25
3.50
3.75
4.00
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
9.0
10
11
12
13
14
15
20
25


索　　　引

(I) 植物及生薬名（含動物）〔Scientific Name〕

一、歐文検索

A

B

F

G

M

Q

R

二、中文索引

五　劃

九　劃

十 劃

十二劃

(II) 化合物名稱〔Compound Name〕

二、歐文檢索

B

D

F

G

I

J

K

L

N

T

二、中文檢索

六 劃

七 劃

十 劃

十一劃

十三劃

十四劃

十五劃

廿　劃

廿一劃

廿三劃

廿四劃

廿六劃

(III) 一般名詞〔Common Name〕

一、歐文檢索

二、中文檢索

PHYTOCHEMISTRY
植 物 化 學

定價 NT$ 150.00

中華民國五十七年一月初版

著 者：顏 焜 熒
電話：臺北市73102～73105轉33分機

印刷者：文 和 印 刷 公 司
廠址：臺 北 市 西 昌 街 105 號
電話：3 2 8 8 4 號
出版者：國立中國醫藥研究所
所址：臺 北 縣 員 潭 青 潭 路 24 號
電話：新 店 2 5 1 8 號

內政部登記證內版臺業字第 號

